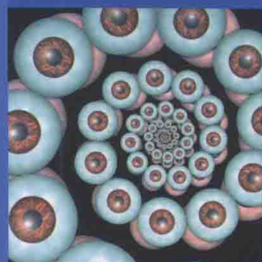


国际制造业先进技术译丛

iSTE WILEY





晶界与晶体塑性

Grain Boundaries and Crystalline Plasticity

[美] 路易塞特 普里斯特（Louisette Priester） 主编
江树勇 张艳秋 译





机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际制造业先进技术译丛

Grain Boundaries and Crystalline Plasticity

晶界与晶体塑性

［美］路易塞特·普里斯特（Louisette Priester） 主编
江树勇　张艳秋　译



机 械 工 业 出 版 社

图书在版编目（CIP）数据

晶界与晶体塑性/（美）普里斯特（Priester，L.）主编；江树勇，张艳秋译. —北京：机械工业出版社，2015.12

（国际制造业先进技术译丛）

书名原文：Grain Boundaries and Crystalline Plasticity

ISBN 978-7-111-52212-6

Ⅰ.①晶… Ⅱ.①普…②江…③张… Ⅲ.①晶粒间界—研究②晶体-塑性-研究 Ⅳ.①O7

中国版本图书馆CIP数据核字（2015）第280579号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）

策划编辑：李万宇 责任编辑：李万宇

责任校对：丁丽丽 封面设计：鞠 杨

责任印制：李 洋

北京机工印刷厂印刷（三河市南杨庄国丰装订厂装订）

2016年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm · 16.75印张 · 323千字

0 001—3 000册

标准书号：ISBN 978-7-111-52212-6

定价：68.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务	网络服务
服务咨询热线：010-88361066	机 工 官 网：www.cmpbook.com
读者购书热线：010-68326294	机 工 官 博：weibo.com/cmp1952
010-88379203	教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版	金 书 网：www.golden-book.com

本书从晶界与晶体塑性关系着手，基于原子尺度、纳观尺度、微观尺度、介观尺度和宏观尺度，系统介绍了晶界基本结构与晶体材料力学行为之间的关系，强调了晶界对于工程应用领域中的多晶体材料所具有的重要意义。本书共六章，第 1 章为晶界结构与缺陷，第 2 章为晶界变形的基本机制，第 3 章为冷变形晶界，第 4 章为蠕变与高温塑性——晶界动力学，第 5 章为晶间疲劳，第 6 章为晶间偏析与晶体材料的断裂。

本书含有许多原创性的学术思想，汇集了当代最新科研成果，具有较强的科学性、学术性和前沿性，所反映的知识体系具有极强的交叉性，涉及材料科学、固体力学、断裂力学、计算科学和机械工程等相关知识，为从事金属晶体材料设计、金属晶体材料力学性能和金属塑性成形研究的相关人员提供指导，且完全适合作为相关专业的本科生、研究生和科研人员的学习用书。

译者序

历时半载，终于完成了《晶界与晶体塑性》这本书的翻译工作。本书集中反映了路易塞特·普里斯特（Louisette Priester）教授的科学理论研究水平，汇集了很多新颖的学术思想，融入了大量的现代最新科技成果。本书是迄今为止全面介绍晶界与晶体塑性相互关系的第一本专著，从原子尺度、纳观尺度、微观尺度、介观尺度和宏观尺度，系统介绍了晶界基本结构与晶体材料力学行为之间的关系，所反映的知识体系具有极强的交叉性，涉及材料科学、固体力学、断裂力学、计算科学和机械工程等相关知识。

本书的第 1 章介绍了晶界的基本概念，从几何角度介绍了晶界的基本特征，引出了倾斜晶界、扭转晶界、混合晶界、对称晶界和非对称晶界的基本概念，并给出了重合位置点阵（CSL）和位移对称守恒点阵（DSC）的基本概念；从本征位错角度描述了晶界的基本结构，引出了一般晶界、奇异晶界和临位晶界的基本概念；最后介绍了晶界的基本缺陷，包括点缺陷（空位、间隙原子和置换原子）、线缺陷（非本征位错）和体缺陷（晶界沉淀）。第 2 章介绍了晶界变形的基本机制，描述了位错与晶界的相互作用机制，并从几何准则和能量准则的角度，介绍了两种位错滑移传播机制，即位错直接滑移传播和位错间接滑移传播，最后介绍了晶界的应力释放机制。第 3 章从多晶体的冷塑性变形出发，描述了晶界在多晶体各个晶粒之间的变形协调性中所扮演的角色，采用晶体塑性有限元法计算了多晶体晶粒的内应力，最后简要介绍了 Hall-Petch 定律、几何必须位错、再结晶机制和回复机制。第 4 章介绍了晶界在蠕变和高温塑性变形中所扮演的角色，描述了晶界扩散、晶界滑动和晶界迁移的基本机制，从而引出了四种蠕变机制模型，包括位错攀移蠕变机制、晶界扩散蠕变机制（Coble 蠕变）、体积扩散蠕变机制（Nabarro 蠕变）和界面反应蠕变机制，最后概要介绍了超塑性现象。第 5 章介绍了晶间疲劳，包括低温晶间疲劳和高温晶间疲劳，描述了驻留滑移带和孪晶界对晶间疲劳的影响。第 6 章介绍了晶间偏析和晶体材料的断裂，描述了晶间偏析引起的晶界脆化机制和晶界强化机制，最后介绍了由于液态金属导致晶间润湿而引起的晶间开裂现象。

在本书的翻译工作中，江树勇教授翻译了第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4

章、第5章，张艳秋博士翻译了第6章、附录及前言部分，并且由江树勇教授和张艳秋博士互相进行了校对，最后由江树勇教授统校。感谢博士研究生胡励、梁玉龙、庄大勇、王宇和硕士研究生谢海增、王磊、宫在飞在翻译过程中所做的一些公式录入和文字录入工作。

在本书的翻译过程中，我们尊重原作者的写作方式和思维习惯，尽量做到原汁原味，但为了便于国内读者的理解，我们必然要做一些中英文语言习惯的转换。另外，对于一些理论、法则、准则的提出者和文献的作者，除了大家广为熟知的人名之外，其余均保持英文名字，以便于读者检索文献。总之，我们非常钦佩 Louisette Priester 教授在编写此书过程中所表现出来的博学和智慧，书中关于晶界工程的许多原创性学术思想必然对相关学科及领域产生深远的影响，其对学术界的贡献是难以估量的。然而，从辩证的角度而言，原书在编写或排版过程中仍然存在一些小的错误、疏忽和遗漏，对于本专业领域的读者而言，可能并不会影响对本书的阅读和理解，但对于专业领域之外或本专业领域的初学者，确实会对可读性产生一定的影响。所以面对这样一本著作，在翻译过程中，我们不敢有任何的懈怠和疏忽，尤其对于一些小的错误、疏忽和遗漏之处，我们通过我们自身的专业知识和检索原始文献，基本都进行了一定的修正，但由于出版时间的限制，在翻译过程中存在匆忙和仓促。本书虽经多次推敲和校稿，但由于我们的知识水平有限，难免有翻译不当和修正不当之处，敬请读者谅解。

译者

2015年9月15日

前　言

这本书主要介绍了晶界在晶体材料的塑性行为中所扮演的重要角色。随着具有亚微米晶粒尺寸的材料（金属材料和陶瓷材料等）的使用和发展，理解晶界这种角色的需要与日俱增。从确实可行的模型到新的实验方法和模拟方法，本书描述了“晶界”物质与其对材料力学性能的贡献之间关系的科学状态。本书的作者都是在各自领域中最优秀的专家学者，他们向读者呈现了他们专业领域的全景画面，涉及从基础理论知识到新技术的最新发展。

以晶界的行为为出发点，然后追溯到晶界网络对一个多晶体材料塑性的贡献，这都需要采用多尺度的方法。这种多尺度的方法首先从原子尺度描述晶界，然后从纳观尺度和微观尺度详细描述点缺陷、位错缺陷和晶界之间的基本反应关系，最终从介观尺度和宏观尺度来揭示材料的力学行为以及支配这些行为的基本定律。这些研究项目也需要物理方法、化学方法和力学方法的相互结合。

这些不同的方法并没有利用大量的数学公式进行讨论，而是在大量参考文献的支撑下进行的。对于定义、机理和理论模型的介绍都伴随有实验和数值模拟的描述，这对这些模型起到了很好的支撑作用。这些例子涉及各种形式的晶体材料，包括金属材料、金属合金材料、陶瓷材料和半导体材料等。这些性能涉及热变形、冷变形、蠕变、疲劳和断裂。

本书各章都保持自身的独立性，是获得某一具体领域基本知识的一篇很好的参考文献。然而，只有把这本书看作是一本完整的著作，才能使读者理解晶界在晶体塑性中所扮演的角色。本书分为如下 6 章。

第 1 章讨论了晶界的基本概念，包括它们的几何特征、基本结构和基本缺陷，这一章主要介绍了作为变形矢量的晶间位错。第 2 章详细介绍了在变形期间位错和晶界之间相互作用的基本过程以及所产生的相应应力的释放过程。第 3 章描述了变形期间在晶界及其临近区域所发生的变形和应力状态，讨论了材料的力学行为，并将其看作是晶粒尺寸的函数，该章也简要地介绍了再结晶现象。第 4 章至第 6 章连续讨论了如下问题：（1）晶界在蠕变、高温塑性以及超塑性中所扮演的角色。（2）双晶和多晶中遭受高温和低温疲劳时的晶界演化行为，主要涉及几种关键材料，如铁、不锈钢、铜和超合金等。（3）晶界对断裂的响

应，尤其侧重于偏析对晶间脆性的影响，同时也强调了液态金属引起的脆化。

理解晶界对晶体塑性的影响还未曾作为一本专著的主题，而这一主题为控制材料的性能提供了一种思路与挑战。

Louisette Priester
巴黎第十一大学
2011 年 9 月

目　录

第1章 晶界结构与缺陷

1.1 晶界平衡结构

晶界是具有相同结构的两个晶体之间的界面。工业材料的力学性能不仅取决于它们的晶体结构，而且还取决于晶体之间的界面，尤其是晶界的结构和化学成分。结构材料通常都为多晶体，因而其力学性能不仅与晶粒尺寸直接相关，而且还取决于晶界。另外，虽然在电子工业中所使用的材料是几乎没有缺陷的，但是，由于制造工艺过程复杂，材料中仍然经常会产生一些应力，这些应力主要是由位错、孪晶和晶界等缺陷引起的。

因此，在多数材料中都会遇到这些晶界“研究对象”，它们的结构以及它们的力学性能、化学性能和电性能在几十年来一直都是人们深入研究的主题，而且它们在新兴的纳米材料中也占据着重要的地位。在描述机械过程或化学过程所导致的晶界缺陷之前，我们将在这部分给出三种方法来描述平衡晶界，即纯几何法、位错法和基于能量计算的结构单元法。从晶界研究发展历程来看，位错法是最先使用的，结构单元法则是最后使用的。相关内容可以参考［PRI 06］和［SUT 95］这两个文献。

1.1.1 双晶体学的几何描述及要素

1.1.1.1 自由度

晶界在几何上可以用九个参数（或自由度）来定义，其中六个参数用来定义界面运动，可以建立两个相邻晶体之间的联系，另外三个参数用来定义界面平面。在九个参数中，五个参数称为宏观参数，四个参数称为微观参数。在立方晶系中，晶粒取向的运动都是以转动的形式进行的，因此定义这种运

本章由 Jany Thibault-Penisson 和 Louisette Priester 著。

动的三个宏观参数就是转角 θ 和旋转轴的方向余弦 [$u\ v\ w$]，另外两个宏观参数用来定义界面平面取向，通常用该平面的法线表示。在四个微观参数中，有三个参数用来定义晶粒之间的平移（在晶界平面内的平移以及沿着垂直晶界平面方向的伸展），另一个参数用来确定界面沿着晶界平面法线方向上的位置。这些微观参数实际上就是“能量”参数，通常通过计算能量最稳定的原子结构来确定，而且该原子结构可以通过实验采用电子显微镜观察到。在非立方结构的材料中，界面运动不是一个简单的转动，经常伴随着一个变形。

1.1.1.2 倾斜晶界、扭转晶界、混合晶界、对称晶界和非对称晶界

为了简化起见，上面的术语是根据旋转轴 [$u\ v\ w$] 相对于晶界平面 $\{h\ k\ l\}$ 的取向来定义晶界的。

如果旋转轴 [$u\ v\ w$] 位于晶界平面内，则该晶界就是倾斜晶界；如果旋转轴 [$u\ v\ w$] 垂直于晶界平面，该晶界就是扭转晶界；如果旋转轴 [$u\ v\ w$] 与晶界平面成某一角度，该晶界就是混合晶界。如果两个晶粒之间的平面（设为平面 1 和平面 2）能够用表达式$\{h\ k\ l\}_1 = \{h\ k\ l\}_2$来定义，该晶界就是对称的，否则它们就是非对称的。

1.1.1.3 双晶体学和重合度

重合度的概念和重合指数的定义是由 G. Fiedel 在 1920 年和 1926 年为了描述孪晶而提出的[PRI 20, FRI 26]。Bollmann[BOL 70]发展了这一概念，利用晶格可以相互贯通的双晶体学思想对晶界进行了更为完整的几何描述。他认为双晶体的获得过程首先是通过界面的运动，然后是通过界面的定位，最后是两个不同晶粒内原子的彼此抑制。在远离界面的位置，晶粒内的原子占据了晶内的平衡位置。对于一些界面运动来说，两个晶体的晶格节点是重合的，如图 1.1 所示。因此可以定义一个重合位置点阵（CSL），该重合位置点阵实际上就是两个晶体晶格平移子集的交集部分。这种重合位置点阵可以用重合指数 Σ 来表征，它等于重合的晶胞体积与原始的晶胞体积之比。Σ 是一个整数（对于立方结构的晶体材料，该值为奇数），随着 θ 角而不连续变化。Mykura 采用重合指数 Σ 对立方晶体材料中的重合位置点阵进行了描述[MYK 80]。三维重合位置点阵只存在于立方结构晶体材料或具有特定轴比 c/a 的六方结构晶体材料中。在其他情况下，大部分晶界都被描述为“近特定取向”[GRI 89]。

1.1.1.4 DSC 点阵

材料中的晶界未必都是重合晶界，对于偏离重合的晶界，Bollmann[BOL 70]通过引进位移对称守恒点阵（DSC）进行了几何上的定义，避开了使用重合位置点阵（CSL）这个不变量。（DSC）点阵就是两个晶体平移子集的并集，它能够定义理想晶界位错的柏氏矢量，就是使晶界结构不发生改变的柏氏矢量。

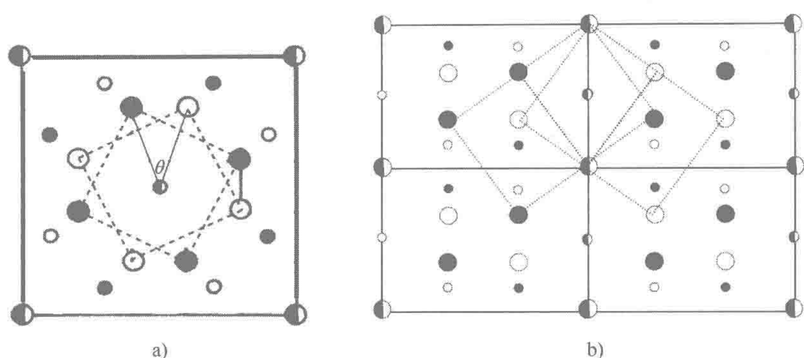


图1.1 沿旋转轴方向的重合晶格单胞视图：a) ∑ =5 的双晶（体心立方晶格中绕［001］轴旋转）；b) ∑ =3 的双晶（面心立方晶格中绕［011］轴旋转，此图中给出了4个重合单胞）。图中的公共点用双色（黑白）表示，不同尺寸的点代表沿示意图法线方向的不同位置，虚线表示晶格的投影。

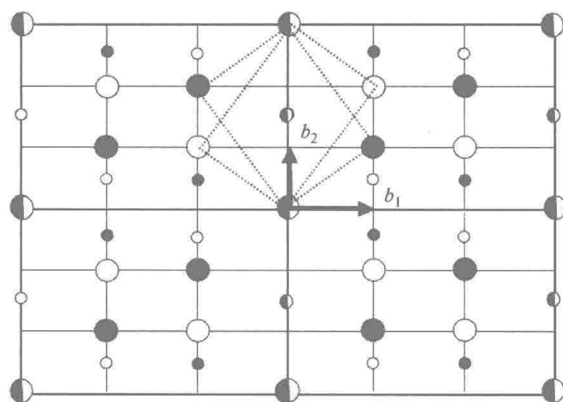


图1.2 与面心立方结构晶系中绕［011］轴旋转获得的与∑ =3 双晶相关的DSC点阵（细线部分）。矢量 b_1 和 b_2 是3个基本DSC点阵矢量中的2个，第3个矢量与［011］轴平行，此时有 $b_1=\frac{1}{3}[11\bar{1}]$、$b_2=\frac{1}{6}[\bar{2}1\bar{1}]$ 和 $b_3=\frac{1}{2}[011]$。

重合指数越高，DSC点阵的基本矢量就越短。图1.2给出了图1.1b所示的面心立方结构材料中与∑ =3 晶界的重合位置点阵（CSL）相关的位移对称守恒点阵（DSC）沿旋转轴［011］方向上的投影。与位移对称守恒（DSC）点阵的柏氏矢量不相关的位错称为不全位错，它们位于不同结构的两个晶界剖面之间。

1.1.1.5 几何法的局限性

倾斜晶界和扭转晶界或对称晶界和非对称晶界的概念具有很大的相对性。实际上，通过晶体的对称操作，也可以将倾斜晶界描述为扭转晶界。通常所选择的描述就是所有可能描述中晶界转动最小的那一个。对一个晶界的描述也取决于所观察的尺度，一个在微米尺度上观察是线性结构的晶界，如果在原子尺度上进行观察，则可能发现其是多面体结构。还应该注意的是，倾斜晶界中与旋转轴垂直的一个台阶对应一个具有扭转特征的小平面（见图 1.3）。在通过高分辨率透射电镜（HRTEM）所获得的图像中，我们可以看到一个摩尔条纹，其对应于彼此相对旋转的两个晶体的重合部分，是重合位置点阵（CSL）沿着［001］轴方向上的图像。

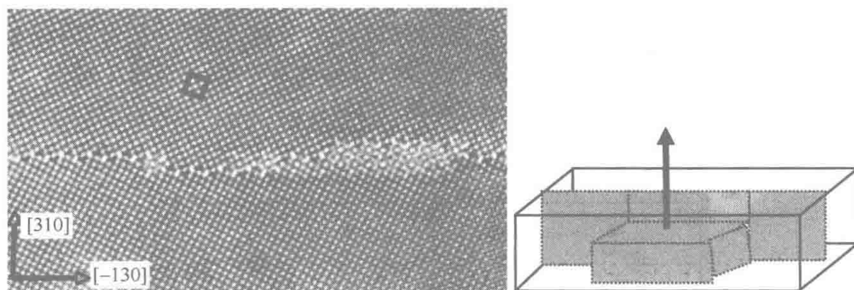


图 1.3 锗（Ge）中围绕［001］轴的 $\Sigma=3$ 晶界的高分辨率透射电镜（HRTEM）图像，倾斜晶界平面是（310），沿着晶界可以看到（001）平面的纳米尺度的小平面，表明该晶界在局部上表现为扭转特征。

“双晶学”的描述只提供了晶格之间取向的几何信息，而没有提供关于晶界平面的信息，因此没有描述关于低能晶界结构的任何信息。平衡晶界结构是通过晶体的相对平移和晶界平面的位置进行局部定义的，该平衡晶界结构可以通过实验观察（大多数情况下采用 HRTEM）或数值模拟来确定。

值得注意的是，重合指数和晶界能之间并不存在相关性。

最后需要注意的是，目前已经存在更为完备的双晶学方法，可以用来描述晶间缺陷[PON 89]，这将在附录 A 中进行简要介绍。

1.1.2 用本征位错表示的晶界结构

1.1.2.1 Read-Shockley 模型

第一个小角度倾斜晶界（或称之为亚晶界）模型是由 Read 和 Shockley[REA 50] 提出的，该模型认为晶界是由周期性分布的位错构成的，这使两个相邻晶粒之间能够保持较小的取向差。这种模型后来被推广至包含任何取向差的

晶界。

所引进的位错之所以称为“本征”位错，是因为它们是构成亚晶界结构的必要组成部分。距离为 d、具有相同柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 的刃型位错构成位错墙，因而晶粒之间的取向差为 $\theta=\boldsymbol{b}/d$（见图 1.4 和图 1.5a），该位错墙形成一个对称的倾斜亚晶界。

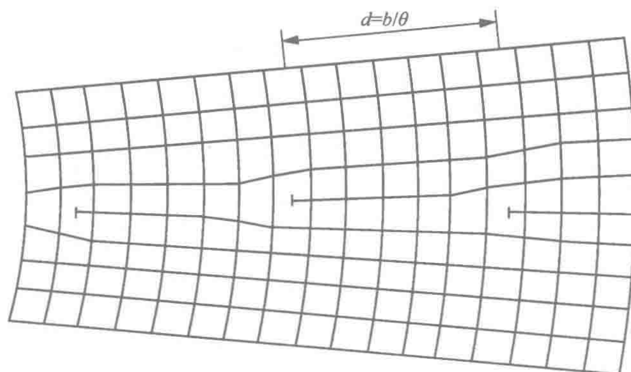


图 1.4　Read-Shockley 亚晶界模型

晶界平面的不对称性必然会造成晶界的小面化，而且可以通过具有不同柏氏矢量的位错进行协调（见图 1.5b）。一个扭转的亚晶界可以通过一个由两个垂直的螺型位错族构成的位错墙进行协调（见图 1.6）[PRI 79]。

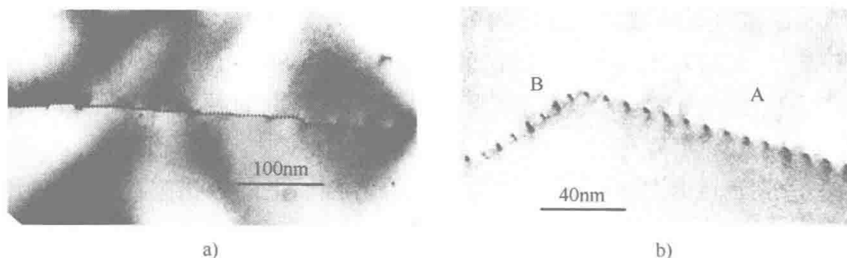


图 1.5　a）锗（Ge）中绕［011］轴的倾斜亚晶界的透射电镜（TEM）照片，突出显示了初级本征位错；b）显示一个小面化晶界的详细信息：A 表示由刃型位错协调的对称晶界，B 表示由离解的 60°位错构成的非对称小平面。

最近的数值模拟[CHE 09]已经表明，位错含量依据晶界平面而变化，而且已经在锗[BOU 79]和铝[PEN 79]中证实了亚晶界的实验观察结果，这以前已经用弹性计算证明过。

根据 Read-Shockley 模型，（每单位面积）晶界能可以计算为构成晶界的位错的能量之和，即

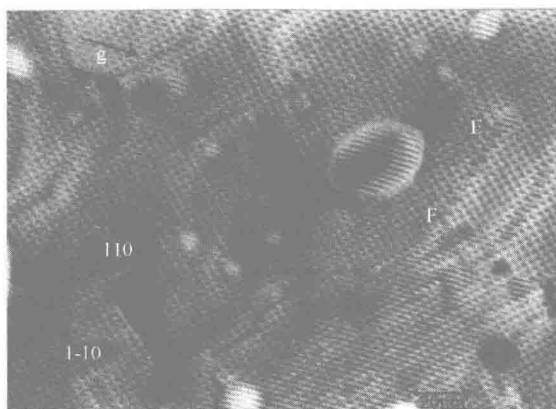


图 1.6 表示金（Au）中螺型位错的方形阵列平面视图的透射电镜（TEM）照片，螺型位错的方形阵列与绕［001］轴的一个 4°扭转晶界相适应。

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln\theta) \tag{1.1}$$

式中，γ_0和 A 是常数。对于小角度晶界而言，晶界能随着取向差的增加而呈线性增加。

该 Read-Shockley 公式对大约小于 15° 的取向差是有效的，当取向差大于该值时，位错之间的距离通常导致位错核心发生重叠。

1.1.2.2 位错模型的推广：连续的 Frank-Bilby 模型

Frank[FRA 50]和 Bilby[BIL 55]所描述的模型是 Read-Shockley 模型的拓展。然而，该模型并不是依据于孤立的位错，而是以适应晶界取向差的连续位错分布为基础的。

为了适应旋转 $\boldsymbol{R}$ 所必需的长度为 $\boldsymbol{X}$ 的晶界剖面上的位错强度 $\boldsymbol{B}$ 可以用下式给出，即

$$\boldsymbol{B} = (1 - \boldsymbol{R}^{-1})\boldsymbol{X} \tag{1.2}$$

式中，$\boldsymbol{B}$ 由 Frank 回路（见图 1.7）来确定，其等价于柏氏回路。该模型适用于所有大角度晶界。

1.1.2.3 位错模型推广：Bollmann 离散 O 点阵模型

在上面所描述的纯双晶学方法中，还没有解释位错的概念。双晶是由重合性好的区域和重合性差的区域构成的。本征位错位于重合性差的区域内。Bollmann[BOL 70]提出了两种数学点阵，用以确定这些位错的位置和特征。

O 点阵依据两个晶体点阵之间的取向差而连续变化，因而重合位置在晶体晶胞内存在内部坐标，这与 CSL 重合位置点阵不同，在该点阵内，只有晶格

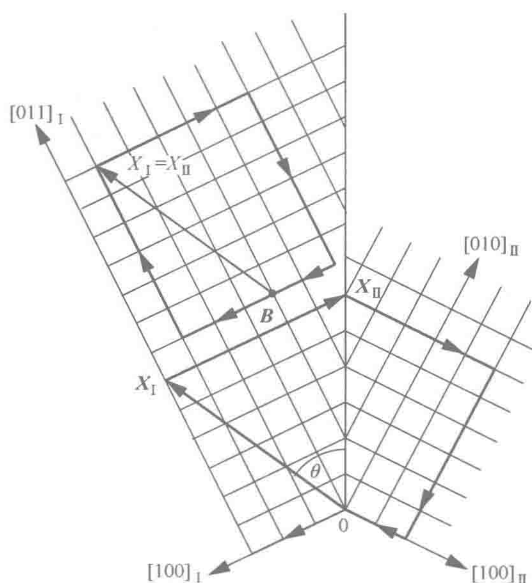


图 1.7　Frank 回路。在一个晶体上围绕矢量 X_I 形成的闭合回路。该回路是围绕晶界形成的，因而 $X_I=X_{II}$。它不再闭合，在长度 X 上的晶界位错含量由非闭合矢量 B 给出。

节点是重合的。O 点阵的平面剖面能够描述与两个晶粒之间的 θ 角相适应的初级本征位错的含量。初级本征位错与基体上发生的位错是相同的。这种方法解释了在很好地适应晶界的小面化时存在不同类型位错的原因，如图 1.5b 所示。

O2 点阵能够用次级本征位错来适应对大角度晶界精确重合的偏离。这些位错的柏氏矢量属于与之相关的 DSC 点阵。图 1.8 采用两种不同的透射电镜（TEM）方式给出了次级本征位错分布的实验观察结果，可以解释说明相对于 Cu 中［011］Σ=9（221）倾斜双晶[COU 06]以及 Ge 中［011］Σ=9（221）扭转双晶[THI 90]重合部分的较小偏离。

1.1.2.4 “位错”模型的局限性

用位错来表达晶界结构的方法是非常丰富的，而且能够解释大量的实验观察结果。然而，连续的 Frank-Bilby 模型和 O 点阵离散模型基本是几何性的。它们没有考虑可能发生的局部应力释放问题。尤其值得注意的是，虽然离散模型能够给出位错分布和位错类型，能够适应两个相邻晶粒之间的取向差，但无法提供使系统能量进一步最小化的晶界平面和/或位错分布的任何数据。

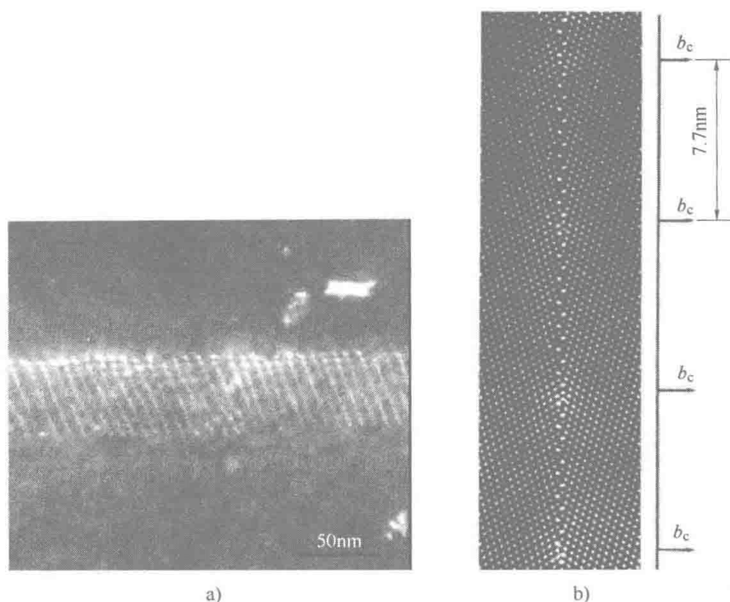


图 1.8 次级本征位错的透射电镜（TEM）观察结果：a）采用弱束技术在一个以[011]为旋转轴的近 $\Sigma=9$（221）倾斜晶界中的观察结果；b）在 Ge 中一个重合指数近似为 $\Sigma=9$（221）晶界中的柏氏矢量（DSC 点阵的基本矢量）为 $b_c=1/9$[122]的次级本征位错核心的 HRTEM 观察结果。

1.1.3 晶界原子结构——结构单元模型

晶界的原子结构已经成为许多研究的主题。原子的排列最初是以结构单元（SU）进行描述的——尤其是在金刚石立方结构中[HOR 59, HOR 60]，在该结构中，采用共价键能够对结构单元进行简单的描述。

接下来就是关于原子计算的研究[HAS 72]，它是利用原子之间的势能来计算晶界能以及寻找更稳定的结构。

结构单元概念的拓展使得更为系统的原子分析方法得以建立，可以适用于所有材料，包括对称晶界材料和非对称晶界材料。

1.1.3.1 结构单元模型

晶界完全是由结构单元构成的，这些结构单元几乎都是复杂的正则多面体。如果晶界是周期性的，则结构单元就是以周期形式建立的。文献[SUT 83]针对对称周期性晶界提出了一个简单的分类，这种分类是以原子计算为支撑的。

AAA 型晶界是由单一结构单元构成的，这种结构单元据说对晶界的形成是有利的，与能量最小化相对应，这类晶界的例子包括面心立方结构（以及金刚

石立方结构）材料中的 $\Sigma=3$（111）对称倾斜晶界和面心立方结构材料中的 $\Sigma=11$（113）晶界。

不利重合晶界（它们中的一些是奇异晶界）有一个短周期，包含几个结构单元，例如 ABAB。

一般晶界的结构单元具有复杂的排列顺序。

实际上，取向差为 θ 的长周期对称晶界的范围可以用取向差为 θ_1 和 θ_2 的两个限定晶界的周期进行描述（见图 1.9），其中 $\theta_1<\theta<\theta_2$，这样的描述具有更短的周期、相同的旋转轴和相同的中性面[PRI06]。这些限定晶界未必是低能的。

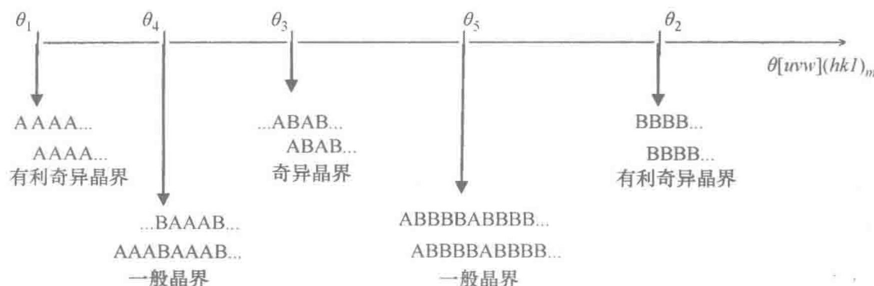


图 1.9 由结构单元构成对称晶界的示意图

使用高分辨率透射电镜（HRTEM）进行实验观察，能够证实用结构单元来表达晶界结构的方法是确切的。图 1.10 给出了“中间晶界”实验观察以及对其相应结构单元描述的两个例子[HAR 00, THI 93]。

然而，值得注意的是，构成一个中间晶界的结构单元与限定晶界的结构单元并不是严格意义上完全相同的，因为两者所处的环境是不同的。这种变形对弹性能有所贡献。

甚至已经观察到，在 AAAAB 中间晶界中，A 结构单元在拓扑学上是相同的，它们能够描述整个晶界周期范围内的不同变形。对于相邻平面不匹配的晶界来说同样如此，就如同在金中发现的现象一样[PEN 99]（见图 1.11），其中{001}平面平行于{110}平面，晶界的准周期性是由结构单元的不同变形引起的，其变形程度与它们沿着晶界的位置有关。

1.1.3.2 适用于晶界位错的结构单元模型

在 AAAABAAAB 中间对称倾斜晶界中，B 单元对应于次级本征位错的核心，适应于对 AAAA 晶界重合的偏离。同样，已经证明次级本征位错是与结构单元相关联的，这些结构单元与晶界结构相适应。

事实上，可以将一般的（但呈周期性的）倾斜晶界看成是一个 AAAAA 晶界，此处叠加了一个倾斜的亚晶界：当次级本征位错具有结构单元 B 核心

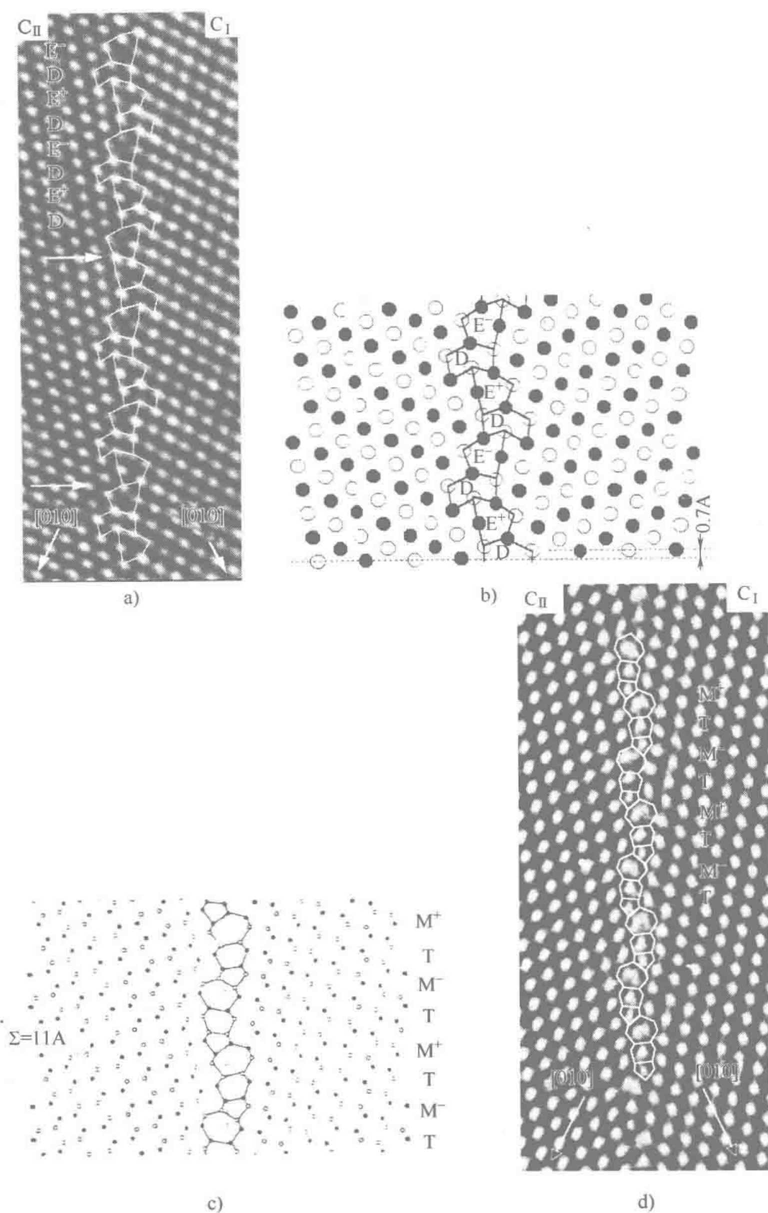
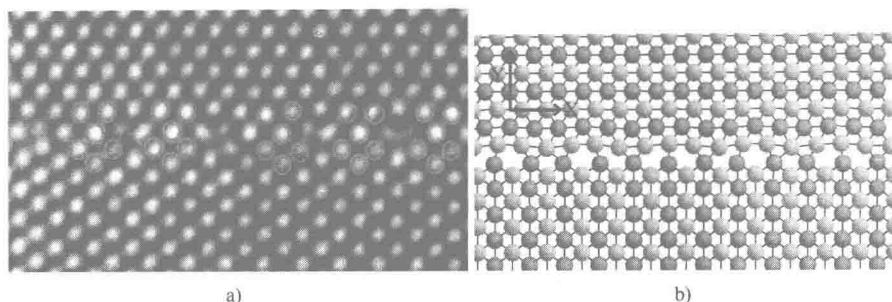


图 1.10 镍（图 a 和图 b）中的$\sum=11$｛332｝晶界和锗（图 c 和图 d）中的$\sum=11$｛332｝晶界的原子结构的实验观察结果（图 a 和图 d）和模拟结果（图 b 和图 c）。图 a 中的白色箭头表示非本征位错的存在，原子排列在图 a 中用白色箭头表示，而在图 d 中用黑色箭头表示。



a)　　b)

图1.11　a）金中具有［011］公共轴的｛001｝//｛110｝准周期晶界的高分辨率透射电镜（HRTEM）照片；b）原子模拟（强调了结构单元的变形）。

时[THI 93]，与结构单元B相关联的柏氏矢量未必对应于位移对称守恒点阵（DSC）阵列的基本矢量。

值得注意的是，与晶界结构相适应的结构单元所具有的柏氏矢量沿着它所处的晶界是变化的㊀。

处于限定AAAA晶界的单一B结构单元（因而与非本征位错相关联）可以用与AAAA晶界的DSC点阵相关联的柏氏矢量来描述。将B结构单元置于中间AAABAAAB晶界内，便可以使这种补充的B结构单元与AAABAAAB晶界中DSC点阵的柏氏矢量之间建立联系。最终，如果它处于限定BBBB晶界内，则其柏氏矢量为零。这些方面的内容将在1.2.2.2节加以解释。

1.1.3.3　用结构单元表达晶界结构方法的局限性

用结构单元描述晶界结构的方法主要适用于围绕低指数轴旋转的倾斜晶界，用这种方法描述扭转晶界更加困难[SCH 85]。

这种描述对倾斜晶界操作起来相对容易，但对于高指数晶界平面而言，不可能确定出多个可能结构中哪一个是最可能的。图1.12给出了一个相应的例子，从该图中可以看出，HRTEM已经能够证明晶界模型是一个LCCLCC滑移镜像对称模型[LAM 01]，然而计算得到的模型都是以LCLCC分布为基础的，它给出了一个纯镜像对称。

1.1.4　能量原子描述

能量上有利的晶界结构只能通过双晶能量的计算加以揭示。数值模拟很少

㊀ 一个缺陷的柏氏矢量取决于所选择的理想晶格参考基准。对于一个晶体而言，这种参考基准理所当然就是理想晶体。对于一个晶界而言，参考基准晶格的选择可以采用不同的方式：晶体Ⅰ、晶体Ⅱ或双晶。因此，柏氏矢量将分别是晶格Ⅰ、晶格Ⅱ或DSC点阵中的矢量（也参见附录A）。——作者注

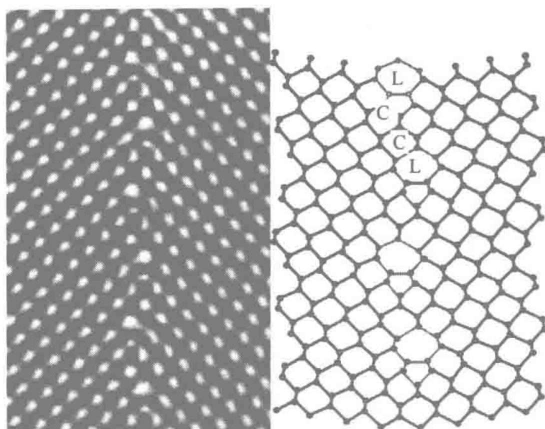


图 1.12 [011] ∑=33(144)倾斜晶界的高分辨率透射电镜(HRTEM)图像。晶界的结构呈现出了一个滑移镜像对称，并且可以用 LCCLCC 结构单元形式进行描述。通过计算所提出的模型是纯 LCLCC 镜像对称的。只有 HRTEM 能够提出一个实际上经证明是最低能结构的模型。

有关于所研究的晶界类型的限制。这些晶界可以是三维结构，能够处理温度的变化。最后我们可以看到，与实验观察结果进行比较是证实实际模型的关键所在。实际上，局部原子结构（尤其是微观参数的确定）只能采用高分辨率透射电镜（HRTEM）或高角度环形暗场（HAADF）法通过实验手段来加以研究，这些方法都是在原子阵列图像中使用的投影技术。无论使用哪一种方法，对原子阵列的电子显微观察都只局限于公共轴为单一轴的晶界，相对于此单一轴，投影后的原子间距大于所使用的设备的分辨率。因此，并不是所有的晶界都可以采用这些技术达到应有的效果。然而，在良好的条件下，比较法是非常强大的。最近电子显微技术发展到能够精确确定 YBaCuO 这类复杂材料中的原子位置[HOU 06]，并且能够测量 Cu-O 链上 O 的水平以及 Cu 和顶点 O 之间结合键长度的变化。这方面的内容可以参考 1998 年的一篇有用的文章[PRI 98]，该文章就是针对计算方法和实验观察所进行的比较研究。

静态模拟能够使利用原子间势能相互作用的大量原子组态的能量最小化。确定这种势能并不总是很容易，来自“分子动力学”的方法考虑了温度的作用，并从具有位置 x 和速度 v 的原子集合体进行推导，从而可以获得最终的平衡组态，还可以计算原子位移。这就使与晶界熔融[CIC 83]或扩散[HAR 96]相关的问题能够得到解决。

图 1.13 给出了两个关于 [011] 轴对称的倾斜晶界能量计算的例子。表明能量和取向差之间关系的曲线对于金刚石立方结构材料[KOH 02]和面心立方结构材

料[HAS 72]是不同的。如果在两种情况下（111）$\Sigma=3$ 晶界所对应的能量最小，那么并不是对于所有晶界都是如此。在 Si 或 Ge 中，对应最小能量的晶界是（221）$\Sigma=9$，然而对于 Ni、Al 或 Cu，对应最小能量的晶界则是（113）$\Sigma=11$。

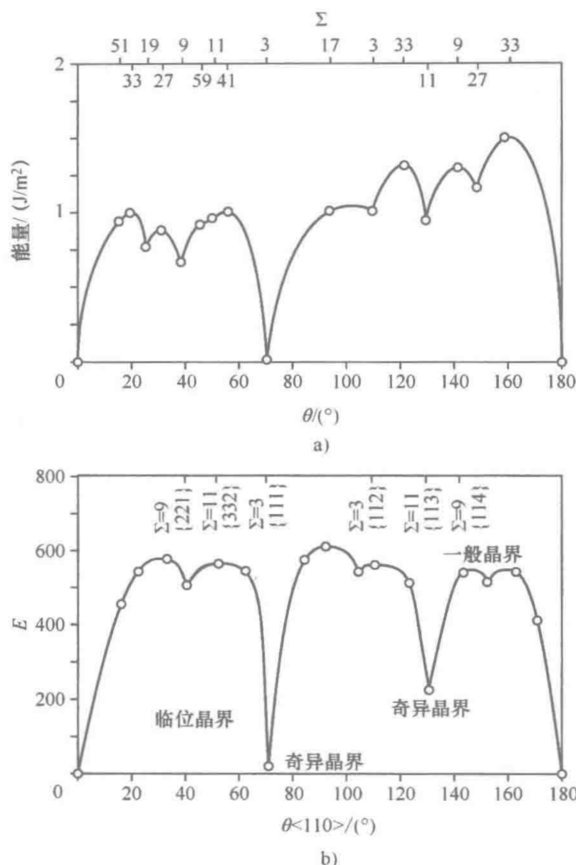


图 1.13 围绕［001］轴的对称倾斜晶界 $E(\theta)$ 图：
a）金刚石立方结构；b）面心立方结构。

因此，晶界能的变化范围是 0.5～1.5J/m²。可以将其与层错能进行比较：Ni 为 0.250J/m²，Al 为 0.120J/m²，Si 为 0.060J/m²，Cu 为 0.045J/m²。

很明显，晶界能与重合指数并无关系。主要影响因素是并排的 $\{h_1k_1l_1\}$ 和 $\{h_2k_2l_2\}$ 平面之间的耦合。值得注意的是，非对称小平面可能也会降低晶界能。

实验结果和模拟结果之间的比较实例已经证实了体心立方 Mo 中存在围绕［011］轴的（112）$\Sigma=3$ 对称晶界结构[BAC 97]。对于体心立方结构（BBC）材料来说，（112）$\Sigma=3$ 晶界对应最小的晶界能。这种晶界表现出了扩张和刚性

平移特征，这可以用 HRTEM 和模拟加以证实。

处于平衡条件下的晶界也可能会呈现出横向伸长的结构，对于低层错能的材料来说尤为如此[RIT 96]。采用 HRTEM 对 Ag[ERN 92] 和 Cu[WOL 92] 晶界的实验观察结果已经有效证明了晶界处 9R 菱方结构的稳定性。

通过模拟（不是使用透射电子显微技术）所获得的一个有趣的结果就是对硅中的大角度扭转晶界的描述（由于考虑到制造大量片晶薄层的可能性，人们已经恢复了对这方面研究的兴趣）。对围绕［001］轴的扭转晶界的模拟结果表明，扭转晶界的能量与倾斜晶界相比升高了，大约为 1.4J/m^2（见图 1.13），晶界的结构是高度无序的，可能包含大量的悬空键[KEB 97]。无论什么晶界角度或晶界平面，这个 0.2nm 厚的“非晶”层似乎仍能够保持稳定化。

然而这些结果引起了争议，因为在这些“非晶”结构中出现的键的性质和类型与真实的非晶物质是不一致的。

原子之间的相互作用势能未必是很明确的。它们必须在理论上能够生成理想的晶体结构，不仅表现在原子之间的距离上，而且还表现在原子的环境、结合键之间的角度以及电子组态上。Lennard-Jones 偶势能[LEN 24]只取决于原子之间的距离，因而经常是不完善的。实际上，如同非常开放的共价键结构一样，角度项在解释金刚石结构的稳定性方面是必要的，在该结构中，每个原子都有 4 个相邻的原子，而在密排面心立方结构中，每个原子周围有 12 个原子。上述例子就是 Tersoff 势能的贡献[TER 88]。最先进的方法就是量子力学中的从头算法，该算法清晰地考虑了系统中所有的电子。在该种情况下，计算只限于很少量的原子（几个晶胞或一个小团簇）。

用于包含这些原子的“计算黑箱”的边界条件通常是周期性的。与真实的缺陷浓度相比，这会导致许多更高浓度的缺陷产生。例如，它们需要两个能够相互作用和迁移的镜像边界。随着尺寸的增加，其影响就变得不太显著了，但在原子数量增加的同时，计算时间可能就变得非常长了。因此需要进行一些综合考虑。团簇模拟导致了熔点下降。实际上，所得到的振动能谱会受到“计算黑箱”特征尺寸的限制。

1.2 晶界的晶体缺陷

和晶体一样，在晶界上同样存在可能会扰乱晶界平衡结构的三种类型的晶体缺陷，即点缺陷（包括空位、间隙原子和置换原子）、线缺陷（如非本征位错）和体缺陷（如沉淀相和夹杂等）。

线缺陷在材料的力学行为中扮演着最主要的角色。然而，它们与其他两种类型缺陷（点缺陷和体缺陷）的相互作用会明显地改变它们对塑性变形和多晶

断裂的影响。因而，简要介绍三种类型缺陷是非常必要的，以便解决晶体材料的塑性问题。

电子结构内也存在缺陷，但在本章不进行介绍。

1.2.1 点缺陷——晶间偏析

点缺陷［空位和间隙原子或置换原子（合金元素或杂质）］在晶界上存在的密度通常要远高于基体，但$\Sigma=3$ {111} 共格孪晶界除外。它们可能会在材料的制备期间形成，或者由于后续的热处理而在晶体和不同晶界位置之间发生了重新分布。无论这些点缺陷是通过哪种方式形成的，我们都把这种现象称为偏析。

晶间偏析不仅影响晶界结构和晶界能，而且会影响它们的缺陷和力学行为。偏析对材料结构方面的性能和功能方面的性能都会产生重大的影响，如脆化或强化、晶间腐蚀、晶界滑动以及电性能的改变等。晶界之间的化学差异可以完全抵消它们在几何上的差异。

1.2.1.1 点缺陷

如同晶体一样，纯平衡晶界包含空位和自间隙原子。晶界位置 i 处的每种缺陷的浓度可以用下式表示，即

$$C_d^i=\exp(S_d^i/k)\cdot\exp(-E_d^i/kT) \tag{1.3}$$

式中，S_d^i和E_d^i分别是位置 i 处缺陷的形成熵和内能。这些值通常要低于晶体内位置所对应的值。对于一个相似的晶间位置而言，空位处这些值也低于间隙原子处的相应值。孪晶界是一种例外，这两种缺陷的形成能与晶体内是一样的。在一个晶界内一个自间隙原子需要相对较小的位移，但要大于相应在晶体内产生一个自间隙原子所需要的位移。

一个位置上的空位通常是高度局域化的，并且在该位置附近产生小的原子位移。然而，它在该位置处也处于一种不稳定状态，会导致几个相邻原子位置的变化（见图1.14）[SUZ 03]。

自间隙原子存在三种形式，具体存在形式取决于局部空间约束条件和原子之间的结合力，这三种形式包括原子之间的局域化、相对广泛区域的去局域化或者呈垂直于弹性轴的哑铃形状（见图1.15）[SUZ 03]。

在一个晶界范围内，溶质原子可以是间隙原子，或者是置换原子。模拟得到的原子结构能够预测晶界的哪一个位置是给定溶质原子优先选择的位置。图1.16给出了一个相应的例子。

点缺陷可能会以复杂的形式存在，尤其在氧化物中更是如此，它们会引起材料的电性能的改变[DOM 04]。这种空位和间隙原子聚集的现象将在偏析部分（见第6章）进行更为详细的介绍。

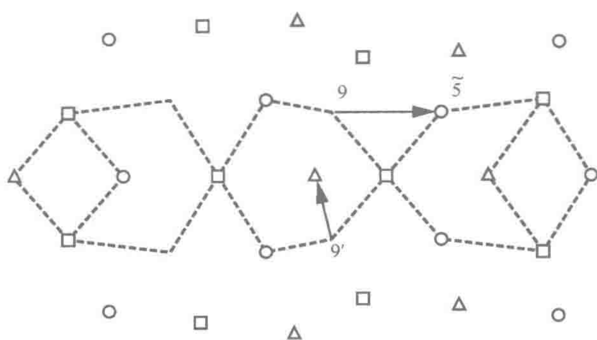


图 1.14 在一个铜的$\sum=7$（415）晶界内，位置 5 处的空位是不稳定的，初始位置为 9 的原子填充了该空位位置，导致了 9′原子迁移到了 9 和 9′之间的中间位置[SUZ 03]。

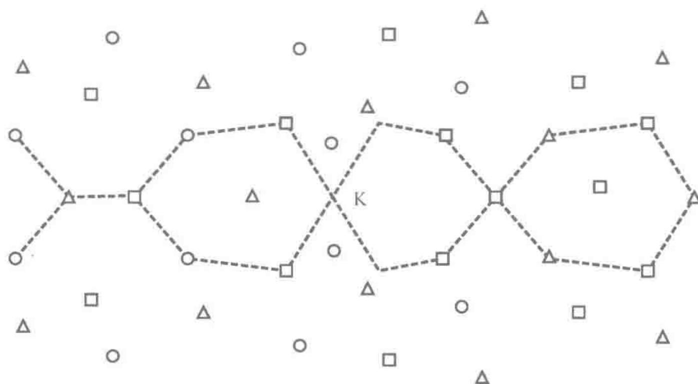


图 1.15 自间隙原子在铜的$\sum=13$（527）晶界内的位置 *K* 处以哑铃形状排列的示意图[SUZ 03]。

晶界可以充当点缺陷的吸收源和发生源，晶界的这一特性使其在一些重要的物理现象中扮演着主要的角色，如回复、蠕变和辐射等。晶界点缺陷可以解释晶间扩散现象，晶间扩散通常要比体积扩散更为迅速，而且对材料在高温环境下的大部分性能起主导作用。

点缺陷优先选择在晶界处发生就会导致偏析现象。偏析热力学和动力学方面的内容以及基于晶界几何参数的热力学变量的变化将在第 6 章进行介绍。对于本章的剩下部分，我们将根据以下几个方面重点关注溶质原子的量化和局域化问题：首先是晶界平面，然后是晶界的微细结构，最后是晶界缺陷。缺陷之间的细微作用在材料对于所有力学激励的响应中有效地扮演着重要的角色。

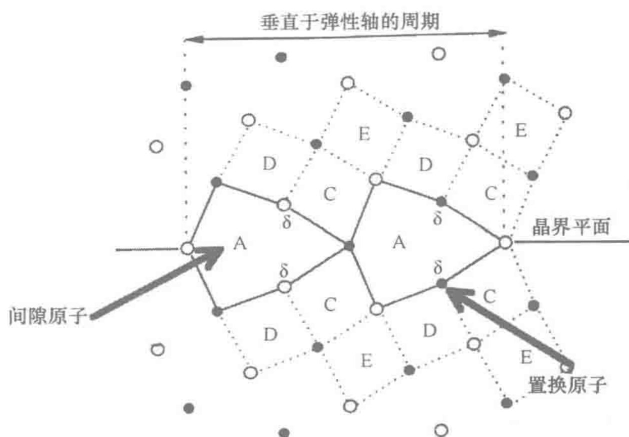


图 1.16　在铁中一个∑5（310）倾斜晶界的模拟结构。黑色和白色圆圈分别表示沿着［$1\bar{1}0$］轴的两个不同位置的原子，而且该轴与图面垂直。与每个位置相关的能量计算能够预测间隙原子和置换原子的可能位置。

1.2.1.2　相对于晶界平面的溶质原子的局域化

晶界平面在偏析中所扮演的重要角色（或者在多晶材料制备期间溶质原子选择在晶界平面上存在所扮演的角色）可以很好地通过也含有硅的掺杂钇多晶氧化铝的例子加以揭示。偏析元素的数量和性质都根据晶界平面而变化。硅优先选择其中一个平面是（0001）基面的晶界，而钇会选择一个菱方（$01\bar{1}2$）晶界平面[BOU 93]。

同样，在一种给定的没有取向性的商业氧化铝中，钛是菱方晶界平面上富集的元素，硅主要集中在基面上（见图 1.17）[SWA 95]。

在本例中，哪一种现象成了另一种现象的驱动力呢？这一问题目前仍然未有定论。如果晶界平面会影响晶界偏析程度，则反过来晶界内一些元素的偏析可能会改变晶界平面的取向。例如，对于金属铜而言，平直的晶界平面可能会由于铋的存在而经历小面化，这一现象是可逆的（见图 1.18）[FER 88]（也见第 6 章）。

总而言之，晶间偏析和晶界平面之间存在强烈的依赖关系，并且决定着界面的细微结构。比值 d_m/a（a 是晶胞的几何参数；d_m是与晶界平面平行的各平面之间的平均间距[WOL 85]）可以考虑作为一种偏析准则，即当这个比值超过一个临界值（约为 0.150）时，晶界对偏析几乎不敏感[BOU 87]。实际上，可以注意到一个大的平面间距经常与倾斜晶界中的弱偏析相关。然而，当一些例子相互矛盾时，必须认真考虑这一准则。实际上，不存在能够预测晶间偏析的几何准则。

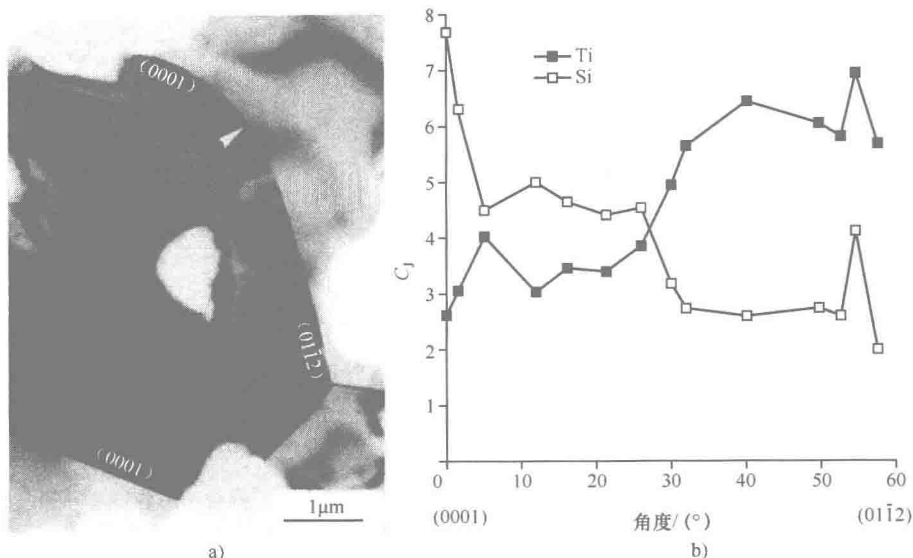


图 1.17 a）氧化铝中弯曲晶界的图像：晶界平面的取向从（0001）基面逐渐过渡到菱方（01$\bar{1}$2）平面；b）晶界上 Ti 和 Si 的含量随着晶界平面取向的变化。

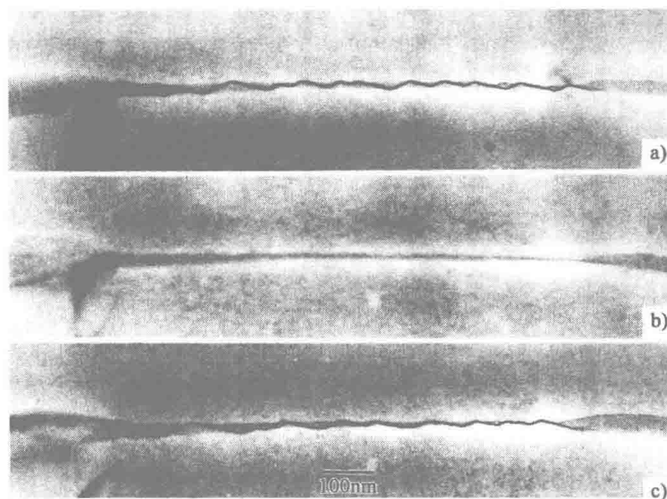


图 1.18 a）含有铋的铜晶界中存在的小面化；b）通过温度效应除掉铋之后的同一晶界没有发生小面化现象；c）铋被重新引入之后晶界又发生了小面化现象。

1.2.1.3 偏析与细微晶界结构

起初只有非常有限的方法可以描述晶界偏析与用本征位错表征的晶界结构

之间的关系，这一方面的研究基础包括基于晶界原子结构的偏析模拟。

在 Fe-Au 系合金中，已经使用透射电子显微技术观察到了在偏析作用下的小角度晶界的位错结构变化（见图 1.19）[SIC 84]。对于低 Ni-Cu 合金中的扭转［001］晶界，模拟结果证明铜偏析在与本征位错相关的少数结构单元中达到最大限度[UDL 92]。

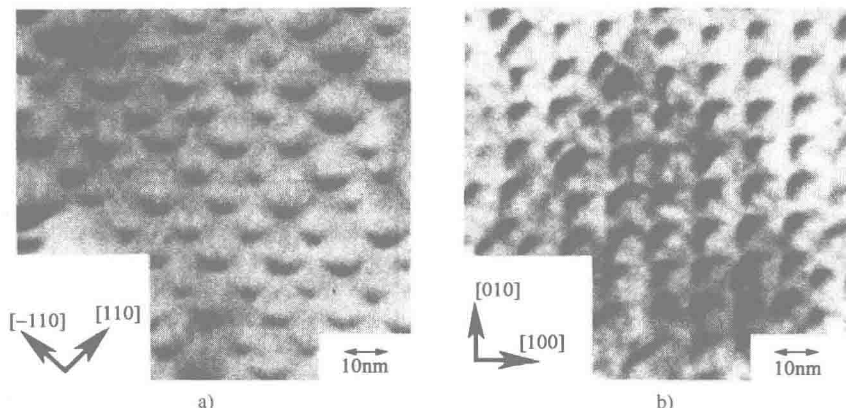


图 1.19　θ=1°5［001］扭转晶界中的螺型位错网络：a）在纯铁中，位错与 <110> 方向平行；b）在 Fe-0.18%Au（摩尔分数）**中，位错与 <100> 方向平行**[SIC 84]

通过与晶界的原子结构相关的偏析模拟，可以揭示从一个晶界到另一个晶界以及从一个晶界范围内的一个位置到另一个位置的偏析各向异性。图 1.20 给出了钯在镍中的两个 <110> 倾斜晶界的不同位置的分布情况[RIT 97]。

很明显，对于一般 $\Sigma=33$ {441} 晶界而言，偏析在其晶界平面两侧的传播程度要大于奇异 $\Sigma=11$ {113} 晶界，它会集中于奇异晶界的核心位置，还会接触位于 $\Sigma=33$ {441} 晶界附近变形区域内的位置。

根据与晶界每个位置相关的偏析能，可以详细说明位置与位置之间的各向异性，图 1.20 就给出了一个相应的例子，针对的是 Ni（Ag）和 Ag（Ni）合金体系中的 $\Sigma=11$ {113} 倾斜晶界，其中银和镍分别是相应体系中的溶质原子[LEZ 04]。在 Ni（Pd）和 Ni（Ag）两个合金体系中，空间位置因数对偏析起着主导作用，而且钯原子和银原子都比镍原子大。

然而，（晶界）黏着效应可以解释镍为什么在银的 $\Sigma=11$ {113} 晶界平面的第一个平行平面内（图 1.21 中的位置 B_1）偏析较少。由于在其他晶界中可以看到相同的效应，所以能够得出如下结论，即当偏析相对较为严重，而且与尺寸效应具有相反的符号时，就会发生黏着效应[LEZ 04]。

模拟还能够预测偏析影响下所发生的晶界结构变化以及三维有序化合物附近的晶间有序相的形成。例如，磷会在 α 铁中对称的 $\Sigma5$（310）和 $\Sigma9$（114）

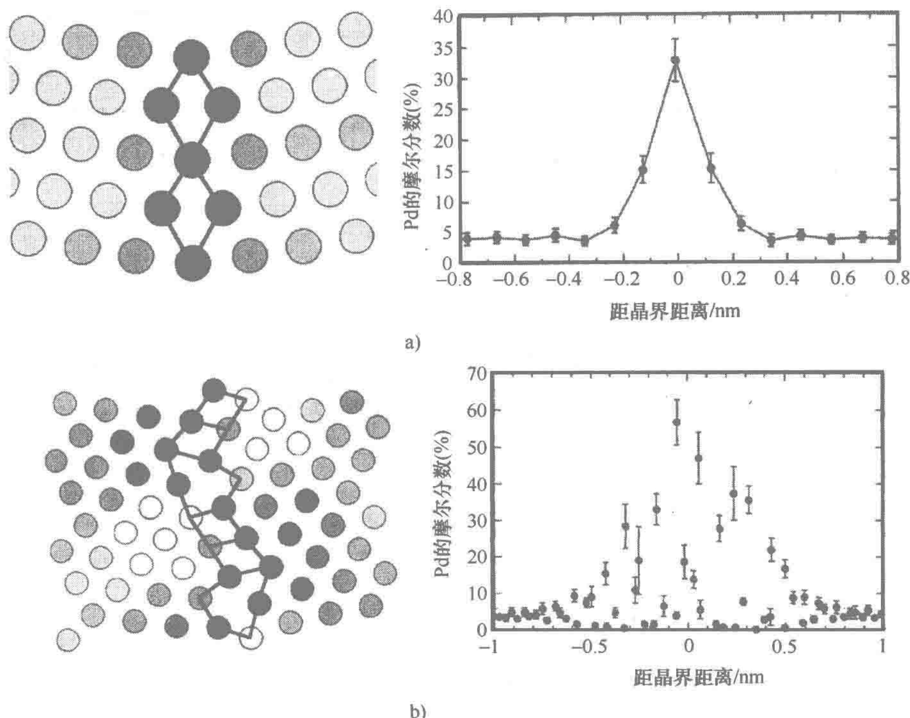


图 1.20 钯在镍中晶界各个位置处的分布情况（深色位置对应一个更高的钯浓度），**可以将其看作是该位置到镍晶界平面距离的函数：**

a）$\Sigma=11$ {113} 晶界；b）$\Sigma=33$ {441} 晶界[RIT 97]。

倾斜晶界处发生偏析，磷原子周围包围三个铁原子，这意味着可以形成 Fe_3P 化合物[HAS 84]。

对偏析进行原子观察需要使用层析成像的原子探针。例如，这项技术能够揭示硼、钼和铬中的偏析，也能够揭示一种超合金中的 γ'/γ' 晶界中的铝的缺失。偏析的原子会沿着晶界形成一个厚度接近 1nm 的连续薄膜（见图 1.22）[CAD 02]。

偏析也会强烈影响晶界的电子结构，在离子键或共价键构成的材料中尤为如此，但在偏析元素可能会强化或弱化晶界的金属材料中也是如此。对于结构单元中原子键变化的考虑能够解释偏析的这些影响。

1.2.1.4 晶界非本征位错上的偏析

虽然非本征位错在晶界内是“非平衡缺陷”，但在其上面也可能产生平衡偏析，这与晶体内位错所产生的平衡偏析类似。在两种情况下，弹性变形场会传播很长的距离，可以将溶质原子看作是一个弹性球体，而且与接受它的位置相

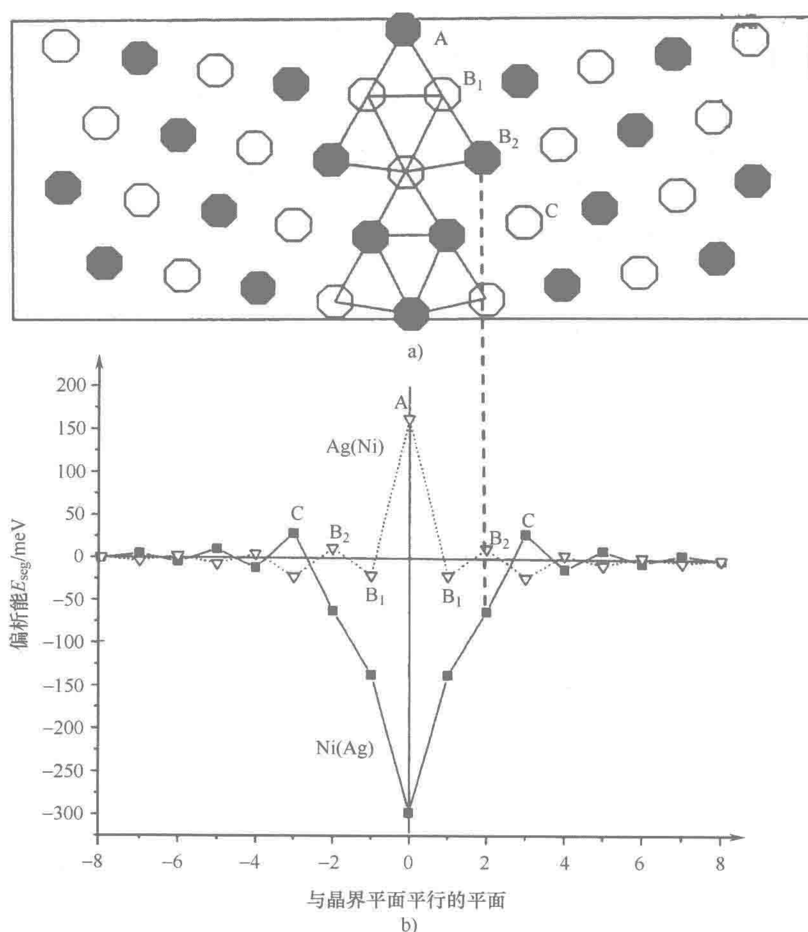


图 1.21　a）镍和银中$\sum=11\{113\}$晶界上计算的原子结构，A 原子在晶界平面内，B_1、B_2和 C 原子到该平面的距离分别为 1 个、2 个和 3 个原子间距；b）Ag（Ni）和 Ni（Ag）合金系中的偏析能随着到晶界平面（平面 0）距离而变化[LEZ 04]。

比具有不同的半径，因此在这两种缺陷（点缺陷和线缺陷）之间可以产生弹性相互作用。

溶质原子会凝结在位错线上，形成一个“Cottrell 云团”或“Cottrell 气团”，它会使位错发生稳定化。图 1.23 清楚地给出了一般氧化铝晶界中的两个稳定化非本征位错临近区域内的钇富集情况[BOU 93]。

这种偏析经常成为位错线上后续沉淀的起源（见 1.2.3 节）。另外，溶质原子陷入位错之中会明显影响与本征位错相关的晶间应力的协调性（见第 2 章）。

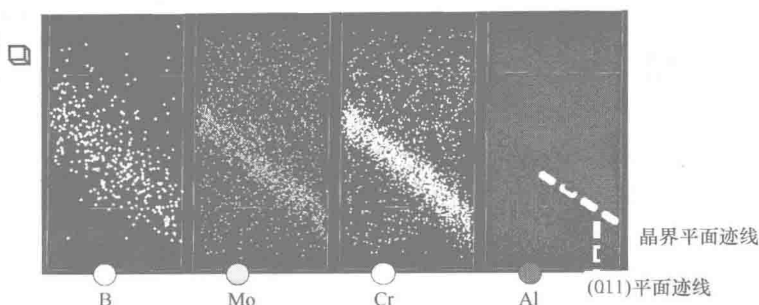


图 1.22 使用一个层析成像的原子探针在超合金晶界处获得的硼、钼和铬偏析的三维图像（每个点对应一个原子）。在铝中晶界的核心被消耗掉了。图像的左上角的小平行六面体代表一个 15nm × 15nm × 17nm 的体积[CAD 02]。

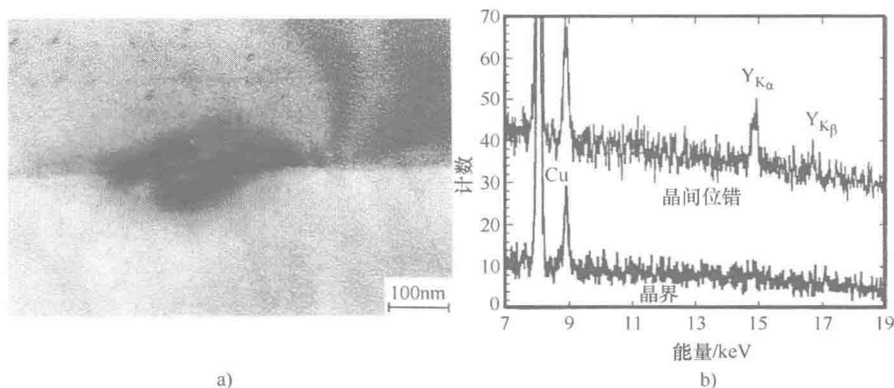


图 1.23 a）在掺杂钇氧化铝中的一般晶界内具有强烈变形场的两个非本征位错；b）在晶界区域内使用扫描透射电子显微镜（STEM）获得的 X 射线能谱图，下面的能谱图代表没有位错的情况，上面的能谱图代表含有非本征位错的情况（在该图中可以清楚看出与这些位错相关的钇的存在）[BOU 93]。

一个非本征位错上的溶质原子富集存在两种起源和两种动力学，一种起源是基体，其机制是相对较低速度的体积扩散；一种起源是晶界，其机制是更高速度的晶间扩散。

总而言之，无论是何种起源，偏析都会对两种不同类型的缺陷（线缺陷和体缺陷）产生明显的影响。它会阻碍晶界中的位错运动，因而会对材料的变形产生影响。它经常为晶间沉淀的形成提供前提条件。与三维化合物具有相似结构和成分的二维薄膜在哪一时刻可以看作是一种沉淀呢？偏析阶段和沉淀阶段之间的转变点仍然难以定义。

1.2.2 线缺陷——非本征位错

当位错位于晶界的平衡结构之外时，该位错就被称为“非本征”位错。它可能是直接由外加应力的作用引起的，也可能是由晶体内的位错与晶界之间的相互作用引起的（这种情况更为常见）。

这种位错与晶界之间的相互作用发生在塑性变形过程中或再结晶过程中。

非本征位错是孤立的（即非周期性的），因而保持了长程应力场。

1.2.2.1 非本征位错的几何特征

非本征位错会导致晶界周期性的中断。在位错模型中，非本征位错中断了本征位错的规则排列（见图1.24）。

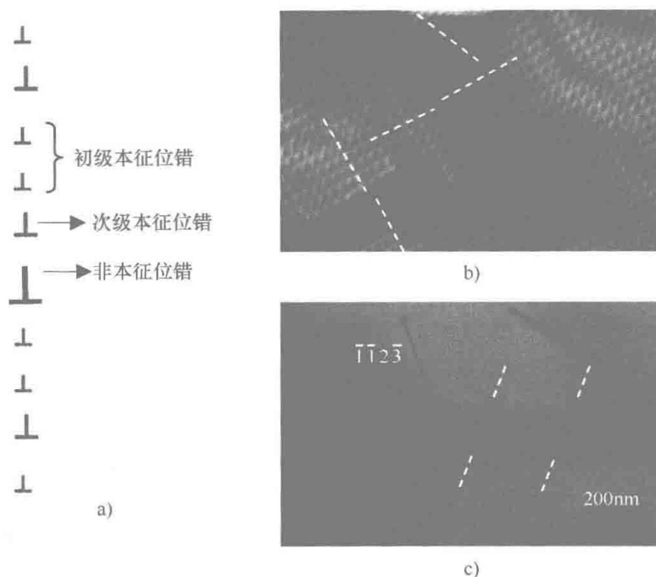


图1.24 a）本征位错（包括初级本征位错和次级本征位错）**阵列被非本征位错扰乱示意图；b）金中一个小角度扭转晶界中的初级螺型位错阵列在高衬度非本征位错的两侧发生了运动**（参见虚线表示的转换过程）[PRI 79]；**c）氧化铝中稍微偏离菱方孪晶**（0°8）**的晶界表现出了具有不同柏氏矢量的本征位错**（用箭头表示的区域）**的两个平行周期排列，该本征位错被高衬度非本征位错扰乱了**（非本征位错用虚线标出）[LAR 08]。

理想非本征位错的柏氏矢量就是晶界平移点阵的柏氏矢量。对于一个给定的晶界来说，它们等于最近的重合晶界的DSC点阵的柏氏矢量。在初始采用的方法中，只考虑了DSC点阵的基本矢量，这就导致了这些矢量的尺寸随着重合指数Σ的增加而减小，在一般晶界中就可以忽略不计了。这种考虑已经遇到了

两个挑战，一个挑战是确定硅中具有高重合指数Σ晶界中的基本 DSC 点阵矢量的多倍柏氏矢量时遇到的（见 1.2.2.2 节），另一个挑战是研究氧化铝晶界中的位错时遇到的，该位错的柏氏矢量是基本 DSC 点阵矢量的组合[PRI 91]。

从这个角度看来，基体位错可能会保持它的柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_{\mathrm{m}}$ 不变，因为其仍是 DSC 晶格矢量之和（$\boldsymbol{b}_{\mathrm{m}}=n\boldsymbol{b}_{\mathrm{DSC}}$）。这就是所谓的"新生"位错，该位错是在足够低的温度下引入晶界内的，没有发生位错运动或位错反应，而且发现位错线位于原始晶体的滑移面和晶界平面的交界处。

非本征位错经常与晶界平面的台阶相关联，因此被称作"位错间断"。一个与非本征位错相关的台阶会导致晶界平面两侧的原子产生位移。如果晶间位错是全位错，则台阶两侧的晶界结构仍然保持不变，于是该台阶相当于 DSC 点阵的原点产生了一个 $\boldsymbol{s}$ 矢量的平移（见图 1.25）[RAE 80]。台阶高度 $\boldsymbol{h}$ 是一个基本参数。一个非本征位错的 $\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的表达式同样适用于次级本征位错（见 1.1.2.3 节）。因而，图 1.25 详细介绍了一种面心立方结构（FCC）材料中的一个 $\Sigma=11$（113）晶界处最小台阶高度的预测过程，该最小台阶高度与两个非本征位错有关。一个矢量为 $\boldsymbol{b}_{\mathrm{I}}=a/11[113]$ 的非本征位错会诱发一个晶格结点沿着 AB 向另一个结点平移。晶体Ⅰ和晶体Ⅱ中的台阶矢量可以定义为 $\boldsymbol{s}_{\mathrm{I}}=[111]_{\mathrm{I}}$ 和 $\boldsymbol{s}_{\mathrm{II}}=[002]_{\mathrm{II}}$。

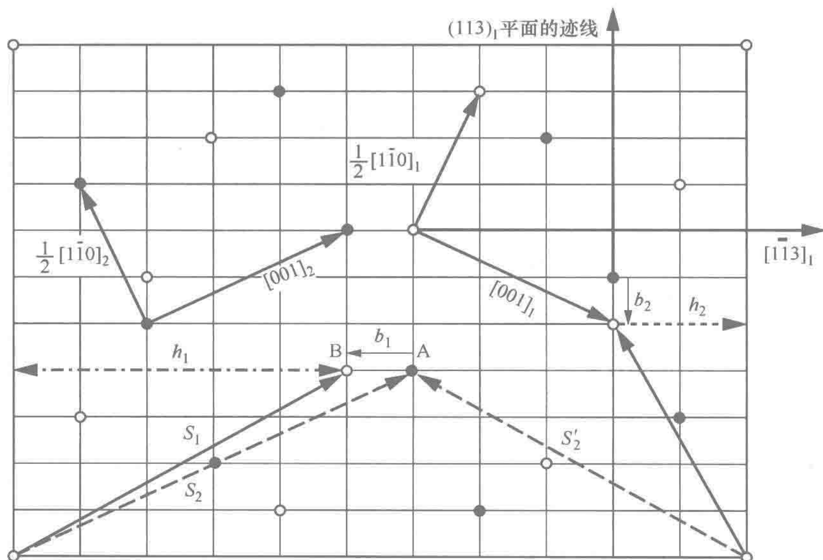


图 1.25　在两个参考坐标系中表示的由于非本征位错而导致的一个晶体相对于另一个晶体平移。与位错相关的柏氏矢量和台阶高度就是从这个构造图中推理出来的[RAE 80]。

通过检索DSC点阵的所有矢量，可以得到

$$\boldsymbol{b}_{\mathrm{I}} = s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}} = a/11[113] \text{和} h_{\mathrm{I}} = s_{\mathrm{I}} \cdot n_{\mathrm{I}} = 5a/\sqrt{11} \tag{1.4}$$

同样，对于一个矢量为 $\boldsymbol{b}_{\mathrm{II}} = a/22$ [332] 的位错，h_{II} 可以确定为 $h_{\mathrm{II}} = 2a\sqrt{11}$。

等高度的台阶所对应的柏氏矢量大小相等，符号相反，两个相消位错的合成就导致了一个高度为 $2h$ 的“纯”台阶的形成，该台阶没有表现出任何应力特性。除了上述的形成方式之外，纯台阶也可能是在通过焊接方法制备双晶的过程中形成的，或者由热力学方面的原因（表面能的降低）引起的。它的平面具有高密度的重合位置，而且该平面经过所有这些位置。

当计算晶界能或者考虑晶界内的位错运动和位错反应时，必须考虑这些台阶。这些台阶也可能是应力集中的区域和晶体内位错的发生源。

晶界内也可能含有不全位错，这些不全位错可能源于同一晶界中的各个区域之间的不同平移状态，或者源于晶间结构存在的差异。通过采用回路图法可以对全部晶间全位错或不全位错的特征（柏氏矢量或台阶）进行更好的展示，该回路图法是在双晶的双重晶格或复合晶格中围绕缺陷而形成的（见附录A）。

非本征位错会诱发长程弹性应力场（见2.3.4节）。其柏氏矢量并没有纳入由公式（1.2）给出的柏氏矢量密度（位错强度）$\boldsymbol{B}$，公式（1.2）给出了两个晶体之间的一个固定关系式。实际上，我们可以得到

$$\boldsymbol{B} + \boldsymbol{b}_{\mathrm{c}} = \boldsymbol{B}' \tag{1.5}$$

柏氏矢量密度 $\boldsymbol{B}'$ 并没有引起两个晶体间的总体取向差，只是在非本征位错的正上方产生了一个极其局部的取向差变化。

然而，通过合适的热处理和/或机械处理（具体处理方式取决于晶界结构），可以将这种残余变形和残余应力释放掉，从而产生一个不同的晶界取向差（甚至可能是平面）。

于是根据公式（1.2），柏氏矢量密度 $\boldsymbol{B}'$ 就会引起一个新的取向差 θ'。这样就可以将本征位错整合到晶界的固有结构中。

晶界中这种能够协调应力以保证材料塑性的现象将在第2章进行讨论。

1.2.2.2 结构单元模型中的非本征位错

在原子模型中，晶界周期性的破坏是由非本征位错的存在诱发的，相当于引入或去除了一个结构单元（见图1.26a）。因此，$\Sigma = 11$ {332} 晶界的结构在两个位置之间缺少了一个平衡单元D，由此表明一个缺陷的存在（见图1.26b中的白色箭头）。

在每个位置处围绕晶界追踪一个Frank回路（见图1.7），所得回路的未闭合部分长度就等于 $\Sigma = 11$ 晶界的DSC点阵矢量[POU 00]。

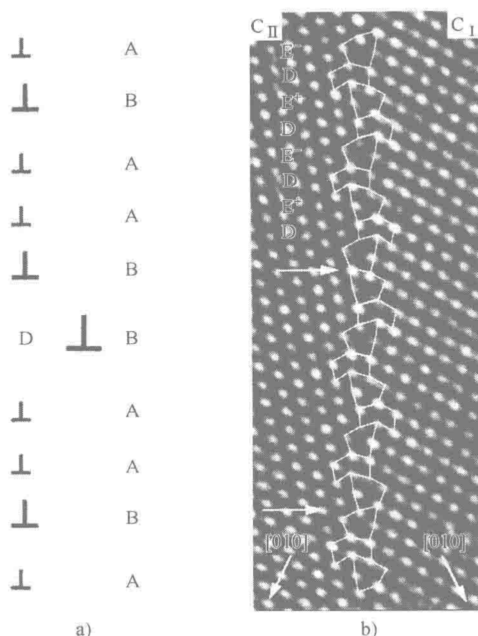


图 1.26 a）在 AABAAB…晶界中引入一个附加的 B 结构单元相当于引入了一个非本征位错 D；b）两个非本征位错（白色箭头所示）扰乱了镍中的 Σ = 11 {332} 晶界结构，晶界的周期是/E^-DE^+D/（+号和－号表示 E 单元绕着晶体中的一个或另一个旋转），非本征位错相当于 Σ = 3 晶界中缺失了一个结构单元 D，其柏氏矢量就是一个 Σ = 11 晶界的 DSC 点阵矢量[POU 00]。

晶体结构中的缺陷特性取决于其结构。因而，与晶界中消失或增加的结构单元相关的非本征位错的柏氏矢量必定是与该晶界的平衡结构一致的。

下面以实例进行说明，我们知道在一个 Σ =3 晶界中引入一个 D 结构单元而且该晶界可以用 D 结构单元的规则排列 DDD…描述时，就不会产生任何缺陷，然而，在一个 Σ =11 {332} 晶界中进行同样的处理，就会不可避免地破坏晶界的周期性。

系统地研究了硅中来自 Σ =3 {111} 有利晶界中的一个 T 结构单元引入几个关于 <110> 轴对称的倾斜晶界（从 Σ =9（38°9）到 Σ =3（70°55））中而引起的相关柏氏矢量，研究结果表明，柏氏矢量的强度随着取向差的增加而连续降低，从 Σ =9 时的 0. 333 降到 Σ =9 时的 0（见表 1. 1）（见图 1. 2a）[THI 93]。在所有情况下，柏氏矢量与晶界平面垂直，因而可以将其强度与相应的 DSC 点阵的基本矢量 $\boldsymbol{b}_e$ 进行比较。

检验比值 $\boldsymbol{b}_c/\boldsymbol{b}_e$，结果表明，高重合指数（Σ）晶界内的非本征位错的柏氏

矢量是$\boldsymbol{b}_c$的倍数（见表1.1）。上述假设将柏氏矢量的强度与重合指数值联系起来，因而可以预测长周期晶界中的无限小位错，结果已经证明这种假设是不正确的。在相同的倾斜晶界中，一个$\Sigma=9$晶界的M结构单元的添加会引起柏氏矢量的连续增加，从$\Sigma=9$时的值增加到$\Sigma=3$时的值。

表1.1 对于硅中几个<110>倾斜对称晶界，由于一个$\Sigma=3$晶界的T结构单元的添加而导致的相关柏氏矢量强度（a代表硅的晶胞参数）。将DSC点阵的基本矢量$\boldsymbol{b}_e$与$\boldsymbol{b}_c/\boldsymbol{b}_e$的晶界进行比较，可以看出在高重合指数$\Sigma$的晶界中，柏氏矢量是DSC点阵基本矢量的倍数[THI 93]。

Σ	θ/(°)	b_e/a	b_c/b_e
9	38.9	0.333	1
187	42.88	0.292	4
337	44.8	0.272	5
59	46	0.260	2
11	50.5	0.213	1
123	53.59	0.180	2
41	55.88	0.156	1
3	70.55	0	0

同样，对于硅中用周期$|L^+L^-|$或$|M^+M^-|$描述的$\Sigma=9$的晶界，如果将一个L^+结构单元添加到$\Sigma=1$（0°）和$\Sigma=9$（38.9）之间的晶界内，或者将一个M^+结构单元添加到$\Sigma=9$和$\Sigma=3$（70.55）之间的晶界内，则可以看到这些结构单元的每一个所对应的柏氏矢量都随取向差θ连续变化（见图1.27b）[THI 93]。

我们必须对基于高分辨率透射电镜（HRTEM）影像进行柏氏矢量研究所得的结论进行推敲，因为这些研究只涉及具有简单旋转轴的周期性倾斜晶界结构。在多晶体材料中，只有几个晶界真正具有随机取向差和平面特征，而且也不能完全排除具有很小柏氏矢量的位错的存在。

1.2.2.3 非本征位错的核心

对于硅中的围绕［001］轴的一系列小角度倾斜晶界所进行的高分辨率透射电子显微技术的研究表明，构成这些晶界的位错分解宽度取决于取向差角度[BOU 79]。在大角度晶界中，与结构单元相关的非本征位错的核心与限定晶界的结构单元并不完全相似。在半导体材料中进行相应的比较，可以发现在中间晶界所出现的结构单元相对于它们的参考位置而言几乎是不变形的。与此相反，在软金属材料中，当一个基本结构单元进入一个不利取向的晶界结构中时，经常会发生很大的变形[HAR 00]。由半导体材料所获得的研究结果表明，非本征位错的核心不同于本征位错的核心，尽管事实上它们都与晶界结构的一个结构单元

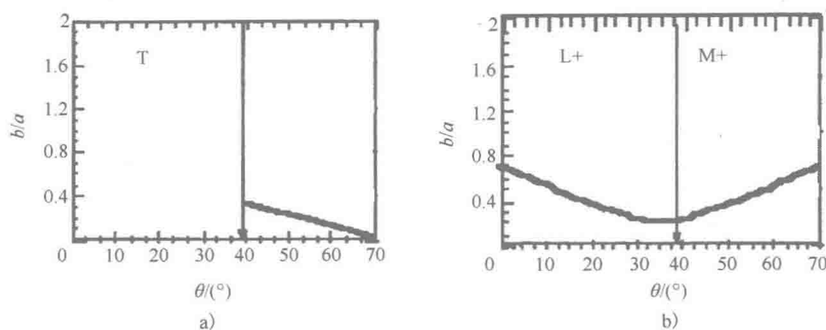


图 1.27 由将一个结构单元引入到晶界平衡结构中引起的非本征位错的柏氏矢量（晶胞参数为 a）的变化：a）将一个 $\sum=3$ 晶界的 T 结构单元添加入 $\sum=9$ 和 $\sum=3$ 之间的晶界；b）将一个 $\sum=9$ 晶界的 L^+ 结构单元添加入 $\sum=1$ 和 $\sum=9$ 之间的晶界以及将一个 M^+ 结构单元添加入 $\sum=9$ 和 $\sum=3$ 之间的晶界[THI 93]。

有关。

通过考虑摩擦力，Peierls-Nabarro 模型描述了一个在倾斜晶界中滑移的一个非本征刃型位错的核心结构[NAB 47, PEI 40]。该模型将晶界看作是一个厚度为 d 的非弹性层，该非弹性层将两个半无限连续弹性介质分开。一个柏氏矢量强度为 $\boldsymbol{b}$ 的晶体刃型位错引入晶界（见图 1.28）。

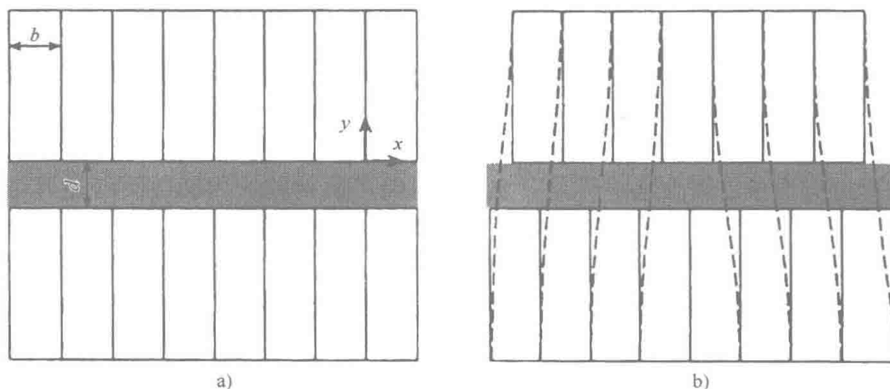


图 1.28 Peierls-Nabarro 模型中所考虑的一个晶界中的位错组态：a）晶界是一个介于两个半无限弹性晶体之间的厚度为 d 的非弹性层；b）将一个理想晶体位错引入非弹性层。

对于一个均匀剪切，应力表达式为

$$\tau_{xy} = -\frac{\mu b}{2\pi}\sin(4\pi u/\boldsymbol{b}) \tag{1.6}$$

式中，u 是点（x，y）的位移。

用连续分布的无限小位错取代该位错，则可以得到晶界核心（$y=0$）处的位移，即

$$u_x = -\frac{b}{2\pi}\tan^{-1}(x/\zeta) \tag{1.7}$$

式中，ζ 是位错的半核心宽度；x 是到晶界的距离。

与晶体内所发生的现象相同，一个非本征位错的核心倾向于去局域化，以便降低位错能。与此同时，晶界区域被扰乱了，因而晶间能量增加了。位错核心由于受到这两种能量之间平衡条件的控制而扩大，而且与周期（短周期或长周期）晶界或准周期晶界结构密切相关。位错核心的扩大可以认为是小于晶界周期的位错发生较小平移的结果。晶界平面中的剪切抗力（也就是抗局域化能力）可以由代表晶间能量变化的曲线梯度给出，晶间能量的变化可以看作是与该晶界平面平行的刚性平移量 $\tau_{//}$ 的函数。图1.29通过两个例子给出了这种晶间能量的变化：对于一个周期晶界来说，所有去局域化（来自于稳定状态的小刚性平移）都受到一个晶格力的阻碍；在一个非周期晶界内，晶间能量不会在一个刚性平移的影响下发生变化，而且位错核心的去局域化更为容易。

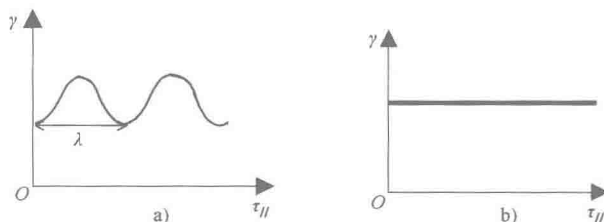


图1.29　晶界能量作为与晶界平面平行的刚性平移量 $\tau_{//}$ 的函数而变化：a）周期晶界；b）非周期晶界。

上述考虑对于理解与非本征位错相关的应力释放现象是非常重要的（见第2章）。

1.2.3　体缺陷——晶界沉淀

从初始相（或母相）优先沉淀析出的晶界第二相在材料的使用性能中起着重要的作用。它可能会导致在晶界发生偏析之后溶质原子的浓度过高，当然，很难确定这两种现象之间的转折点。沉淀析出也可能自发出现在整个晶界上，或者出现在一个拥有长程弹性应力场的晶间位置。

促进晶界沉淀析出的原因主要有两个：一个是热力学效应，此时非均匀形核的激活势垒小于均匀形核；另一个是动力学效应，此时晶界扩散系数高于体

积扩散系数，因而能够使偏析原子快速地移向任何临界晶核。

沉淀析出的热力学原理与体积沉淀析出相同[POR 81]。第二相形核是在一个基体（晶界平面）上形成的，关键参数就是接触角 φ（见图 1.30）。实际上，在三向交叉点 A 处的界面应力（此处可以将其比作能量）平衡要求

$$\cos\varphi=\frac{\gamma_{\alpha/\alpha}}{2\gamma_{\alpha/\beta}} \tag{1.8}$$

当 φ 接近于 0 时，即当润湿系数 $m=\cos\varphi$ 接近于 1 时，β 晶核在 α/α 晶界沉淀析出的倾向性就更大。因而，一个晶界作为非均匀形核位置的有效性取决于它的能量与第二相和母相之间易于形成的界面能量的相对值。

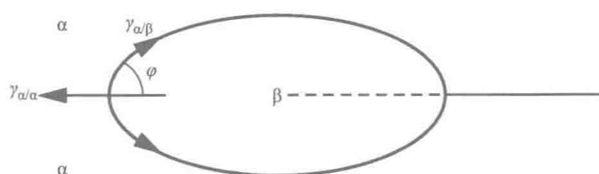


图 1.30　一般晶界上形成的一个所谓不规则的晶核的形状

晶界上的沉淀相长大速度很快，因为它会涉及三种扩散过程，即相对缓慢的体积扩散、快速的晶界扩散与 α/β 界面扩散。这就是 Aaronson 汇流板机制（见图 1.31）[AAR 75]。

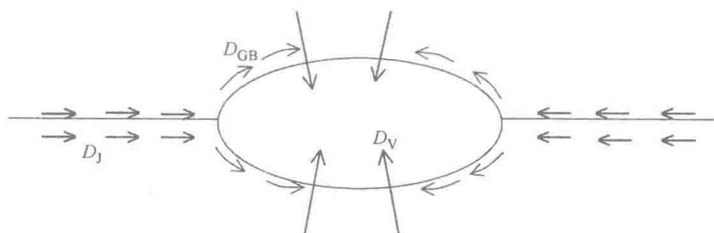


图 1.31　解释一个晶界内的晶核长大所发生的扩散过程，从晶核稳定开始[AAR 75]。

一个晶间形核并不总是呈不规则形状，而是呈多样化的形貌，这取决于不同的界面能、两个晶体界面的取向以及非本征位错的存在情况（非本征位错的长程应力场可能会强烈地吸引溶质原子）。通常而言，最终结果是沉淀析出相从一个晶界到另一个晶界，以相似的形式表现为非均匀分布。晶核的不规则形式只有在晶界能很高的条件下才有利于形成，实际上，平衡条件［式（1.8）］要求具有一个很强的界面能 $\gamma_{\alpha/\beta}$，这经常在弯曲界面条件下才会出现[POR 81]。

如果晶界能相对较低，共格界面或部分共格界面就会优先形成，就会使沉淀相具有一个小平面的特征。当晶界平面是介于一个沉淀相和两个晶体中的基

体之间的一个致密惯习面时，第二相晶核就会像一层薄膜一样分布在晶界的两侧（见图1.32）。如果晶界是非对称的，只在一个晶体内具有一个致密平面，则沉淀相通过一个共格界面与晶界的一侧平行分布，而在另一侧则呈现曲面的形状（与是否存在小平面无关）。

晶界沉淀粒子的平衡形状可以通过图解法从广义的 Wuff 建构推断出来[LEE 75]，这部分内容在文献［PRI 06］中做了简要介绍。

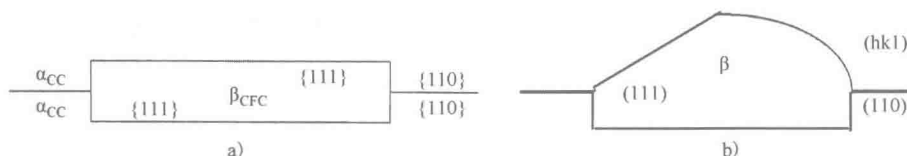


图1.32 a）一个沉淀相以薄膜的形式沿着一个对称晶界分布，晶界的平面就是沉淀相与基体之间的惯习面；b）共格界面出现在密排晶界平面的一侧，另一侧形成一个曲面界面，它可能呈现出或不呈现出一个半共格小平面，这取决于晶体内这个小平面的取向是否是导致低界面能的平面。

晶界沉淀析出相的最终形式意味着非本征位错与晶体内的位错一样，也是优先形核的位置。图1.33和图1.34都是采用透射电子显微镜获得的照片，从图中可以看出，伸长的沉淀相沿着非本征位错线分布[JON 76, LAR 83]。

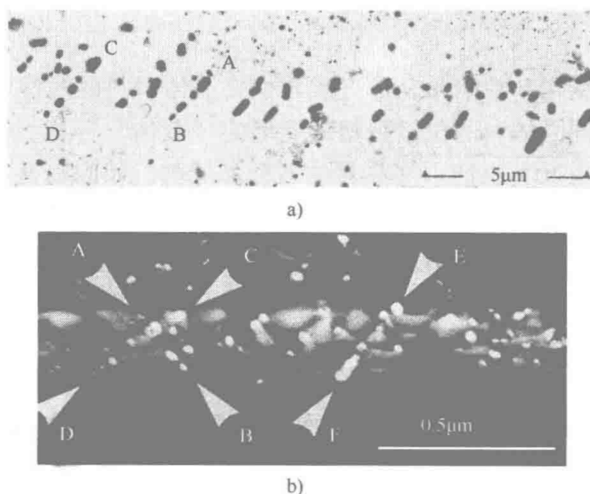


图1.33 a）奥氏体钢晶界处的NbC沉淀相（通过碳复型观察到的）。**沉淀粒子在优先方向上伸长；b）透射电镜暗场像，表明NbC粒子与低衬度非本征位错相关**（如 *AB*、*CD* 和 *EF*）[JON 76]。

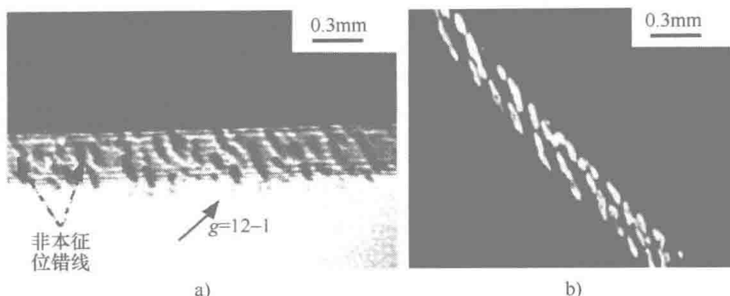


图 1.34 透射电镜暗场像，表明 Fe-9%Cr 合金（碳的质量分数为 $100\times10^{-4}\%$）**中的碳化铬**（$Cr_{23}C_6$）**显微沉淀析出与晶界中的非本征位错线平行排列：a）与 $\sum=5$ 晶界偏离 2°的邻位晶界；b）一般晶界**[LAR 83]。

我们都知道，晶界沉淀析出相会影响晶界的所有性能。它们有效地阻碍了晶界的迁移，也是腐蚀优先发生的位置。当位于本征位错上面时，它们能够钉扎位错，因而会影响涉及位错运动的所有过程，包括在晶界本身范围内的位错或者相邻的晶体内的位错。晶界处化学过程和机械过程之间的耦合作用对于偏析和沉淀而言都是相同的。

1.3 结论

理解晶界的结构和缺陷是全面理解它们在晶体材料的塑性中所扮演的重要角色的前提。如同晶体内的位错是塑性变形的“载体”一样，需要考虑到，晶间位错在大部分情况下也能引起晶界的运动和迁移。如同在基体中一样，这些运动会受到固溶元素（故意添加或为杂质）和沉淀相的阻碍。这就是为什么要在这一章介绍晶界结构的基本知识之后，我们对每种晶间缺陷（包括一维缺陷和三维缺陷）都进行描述，而不只是描述位错。实际上，位错与晶界处偏析元素之间的反应以及位错与晶间沉淀相之间的反应都会显著地影响晶界对所有力学激励的响应。因而，多晶体材料中存在不同的晶界变形行为，这取决于它们的结构，还有它们的化学性质，而且这些行为最终都会影响材料的一般塑性。

1.4 参考文献

[AAR 75] AARONSON H.I., LEE J.K., in H.I. AARONSON (ed.), *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, 1975.

[BAC 97] BACIA M., MORILLO J., PENISSON J.M., PONTIKIS V., *Philosophical Magazine*, A76(5), p. 945-963, 1997.

[BIL 55] BILBY B.A., Report on The Conference on Defects in Crystalline Solids, p. 123-133, The Physical Society, London, 1955.

[BOL 70] BOLLMANN W., *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1970.

[BOU 79] BOURRET A., DESSEAUX J., *Philosophical Magazine*, A39, p. 405-418 and p. 419-431, 1979.

[BOU 87] BOUCHET D., PRIESTER L., *Scripta Metallurgica*, 21, p. 475-478, 1987.

[BOU 93] BOUCHET D., DUPAU F., LARTIGUE-KORINEK S., *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 4, p. 561-573, 1993.

[CAD 02] CADEL E., LEMARCHAND D., CHAMBERLAND S., BLAVETTE D., *Acta Materialia*, 50, p. 957-966, 2002.

[CHE 09] CHENGY.,WEYGAND D.,GUMBSCH P., *Computational Materials Science*, 45, p. 783-787, 2009.

[CIC 83] CICCOTI G., GUILLOPE M., PONTIKIS V., *Physical Review*, B27, p. 5576-5585, 1983.

[COU 06] COUZINIE J.P., PETTINARI-STRUMEL F., DECAMPS B., PRIESTER L., *Proceedings of the International Conference Copper'06: Better Properties for Innovative Product*, p. 283-287, Compiègne, France, 2006.

[DIM 01] DIMITRAKOPULOS G.P., KOMMINOU P., POND R.C., *Physica Status Solidi (b)*, 227, p. 45-92, 2001.

[DOM 04] DOMINGOS H.S., CARLSSON J.M., BRISTOWE P.D., HELLSING B., *Interface Science*, 12, p. 227-234, 2004.

[ERN 92] ERNST F., FINNIS M.W., HOFMANN D., MUSCHIK T., SCHONBERGER U., WOLF U., METHFESSEL M., *Physical Review Letters*, 69, p. 620-623, 1992.

[FER 88] FERENCE T.G., BALLUFFI R.W., *Scripta Metallurgica*, 22, p. 1929-1934, 1988.

[FIT 89] FITZSIMMONS S., SASS S.L., *Acta Metallurgica*, 37, p. 1009-1022, 1989.

[FRA 50] FRANK F.C., Report on Plastic Deformation of Crystalline Solids Symposium, p. 150-154, 1950.

[FRI 20] FRIEDEL G., *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 43, p. 246-294, 1920.

[FRI 26] FRIEDEL G., *Leçons de Cristallographie professées à la faculté des sciences de Strasbourg*, Berger-Levrault, Nancy, 1926 (republished *Leçons de Cristallographie*, A. Blanchard, Paris, 1964).

[GRI 89] GRIMMER H., *Acta Crystallographica*, A45, p. 505-523, 1989.

[HAR 96] HARDOUIN DUPARC O., TORRENT M., in FERRO A.C., CONDE J.P., FORTES M.A., *Intergranular and Interphase Boundaries in Materials*, *Material Science Forum*, 207- 209, p. 221-224, 1996.

[HAR 00] HARDOUIN DUPARC O., POULAT S., LARERE A., THIBAULT J., PRIESTER L., *Philosophical Magazine*, A80, p. 853-870, 2000.

[HAR 07] HARDOUIN DUPARC O., COUZINIE J.P., THIBAULT-PENISSON J., LARTIGUE- KORINEK S., DECAMPS B., PRIESTER L., *Acta Materialia*, 55, p. 1791-1800, 2007.

[HAS 72] HASSON G., BOOS Y., HERBEUVAL I., BISCONDI M., GOUX C., *Surface Science,* A31, p. 115-137, 1972.

[HAS 84] HASHIMOTO S., ISHIDA Y., YAMAMOTO R., DOYAMA M., *Acta Metallurgica*, 32, p. 1-11, 1984.

[HOR 59] HORNSTRA J., *Physica*, 25, p. 409-422, 1959.

[HOR 60] HORNSTRA J., *Physica*, 26, p. 198-208, 1960.

[HOU 06] HOUBEN L., THUST A., URBAN K., *Ultramicroscopy*, 106, p. 200-214, 2006.

[JON 76] JONES A.R., HOWELL P.R., RALPH B., *Journal of Materials Science*, 11, p.1593, 1976.

[KEB 97] KEBLINSKI P., PHILLPOT S., WOLF D., GLEITER H., *Acta Materialia*, 45(3), p. 987-998, 1997.

[KOH 02] KOHYAMA M., *Materials Science Engineering*, 10, R31-R59, 2002.

[LAM 01] LAMZATOUAR A., ELKAJBAJI M., HARDOUIN DUPARC O., BENAISSA M., CHARAI A., THIBAULT J., *Scripta Materialia*, 45, p. 1171-1176, 2001.

[LAR 83] LARTIGUE S., PRIESTER L., *Acta Metallurgica*, 31, p. 1809-1819, 1983.

[LAR 08] LARTIGUE-KORINEK S., HAGEGE S., KISIELOWSKI C., SERRA A., *Philosophical Magazine*, 88, p. 1569-1579, 2008.

[LEE 75] LEE J.K., AARONSON H.I, *Acta Metallurgica*, 23, p. 799-820, 1975.

[LEN 24] LENNARD-JONES J.E., *Proceedings of the Royal Society of London*, A106, p. 441-477, 1924.

[LEZ 04] LEZZAR B., KHALFALLAH O., LARERE A., PAIDAR V., HARDOUIN DUPARC O., *Acta Materialia*, 52, p. 2809-2818, 2004.

[MYK 80] MYKURA H., in BALLUFFI R.W. (ed.), *Grain Boundary Structure and Kinetics*, p. 445-456, ASM, Metals Park, Ohio, 1980.

[NAB 47] NABARRO F.R.N., *Proceedings of the Physical Society*, 52, p. 256-272, 1947.

[NAZ 90a] NAZAROV A.A., ROMANOV A.E., VALIEV R.Z., *Physica Status Solidi*, 122, p. 495-502, 1990.

[PEI 40] PEIERLS R.E., *Proceedings of the Physical Society*, 52, p. 23-33, 1940.

[PEN 79] PENISSON J.M., BOURRET A., *Philosophical Magazine*, A40, p. 811-824, 1979.

[PEN 88] PENISSON J.M., *Journal de Physique*, 49, C5, p. 87-97, 1988.

[PEN 99] PENISSON J.M., LANCON F., DAHMEN U., in *Materials Science Forum, Transaction Technical Publication*, 294-296, p. 27-34, 1999.

[PON 89] POND R.C., in NABARRO F. (ed.), *Dislocations in Solids*, North Holland Pub., Amsterdam, 8, p. 1-66, 1989.

[PON 94] POND R.C., HIRTH J.P., *Solid State Physics*, 47, p. 287-365, 1994.

[POR 81] PORTER D.A., EASTERLING K.E., in *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London, 1981.

[POU 00] POULAT S., THIBAULT J., PRIESTER L., *Interface Science*, 8, p. 5-15, 2000.

[PRI 79] PRIESTER L., BALLUFFI R.W., *Journal de microscopie et de spectroscopie électroniques*, 4, p. 615-622, 1979.

[PRI 91] PRIESTER L., LARTIGUE S., *Journal of the European Ceramic Society*, 8, p. 47-57, 1991.

[PRI 98] PRIESTER L., THIBAULT J., PONTIKIS V., *Solid State Phenomena*, 59, p. 1-50, 1998.

[PRI 06] PRIESTER L., *Les joints de grains – De la Théorie à l'Ingénierie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.

[RAE 80] RAE C.M. F., SMITH D.A., *Philosophical Magazine*, A41, p. 477-492, 1980.

[REA 50] READ W.T., SHOCKLEY W., *Physical Review*, 78, p. 275-289, 1950.

[RIT 96] RITTNER J.D., SEIDMAN D.N., *Physical Review*, B54(10), p. 6999-7015, 1996.

[RIT 97] RITTNER J.D., SEIDMAN D.N., *Acta Materialia*, 45, p. 3191-3202, 1997.

[SAS 75] SASS S.L., TAN T.Y., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine*, A31, 1975.

[SCH 85] SCHWARTZ D., VITEL V., SUTTON A.P., *Philosophical Magazine*, A51, p. 499-520, 1985.

[SEA 73] SEAH M.P., HONDROS E.D., *Proceedings of the Royal Society of London*, A335, p. 191-212, 1973.

[SUT 83] SUTTON A.P., VITEK V., *Philosophical Transaction of the Royal Society of London,* A309, p. 1-68, 1983.

[SUT 95] SUTTON A., BALLUFFI R.W., *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.

[SIC 84] SICKAFUS K., SASS S.L., *Scripta Metallurgica*, 18, p. 165-168, 1984.

[SUZ 03] SUZUKI A., MISHIN Y., *Interface Science*, 11, p. 425-437, 2003.

[SWA 95] SWIATNICKI W.A., LARTIGUE-KORINEK S., LAVAL J.Y., *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, p. 795-805, 1995.

[TER 88] TERSOFF J., *Physical Review*, B37(12), p. 6991-7000, 1988.

[THI 90] THIBAULT J., PUTAUX J.L., GEORGE A., ELKAJBAJI M., *Microscopy, Microanalysis, Microstructure*, 1, p. 395-404, 1990.

[THI 93] THIBAULT J., PUTAUX J.L., JACQUES A., GEORGE A., MICHAUD H.M., BAILLIN X., *Materials Science and Engineering*, A164, p. 93-100, 1993.

[UDL 92] UDLER D., SEIDMAN D.N., *Scripta Metallurgica*, 26, p. 449-454, 1992.

[WOL 85] WOLF D., *Journal de Physique*, C-4 46, p. 197-211, 1985.

[WOL 92] WOLF U., ERNST F., MUSCHIK T., FINNIS M.W., FISCHMEISTER H.F., *Philosophical Magazine*, A66, p. 991-1016, 1992.

第2章
晶界变形的基本机制

通常而言，在多晶体材料的塑性变形过程中，晶体中的一些位错要和晶界相互作用。这随之带来许多问题：使位错向晶界运动或远离晶界的驱动力是什么？

促使位错进入晶界的机制是什么？

一个晶界内的位错之间会发生什么反应？

一个晶粒内的位错能够进入相邻的晶粒吗？

在这一章中，如果在多晶体材料塑性变形期间，晶界处变形的基本机制在理论上是可行的，那么就可以用实验结果和模拟结果来建立相关模型，以揭示这些基本机制。对这些基本机制的分析能够使我们增加对材料的一般塑性的理解（甚至提高我们对材料的一般塑性的控制能力）吗？我们在这一章将会回答这个问题。

2.1 临近晶界的位错

临近晶界的位错通常受到两种形式的作用力（见图2.1）。一种是长程作用力，具体包括源于外加应力的作用力、位错之间的作用力 F_d 以及各向异性材料中源于位错和晶界之间弹性作用的镜像力 F_i；另一种是短程作用力，具体包括晶格内的摩擦力 F_f 和线缺陷与面缺陷核心之间的相互作用力 F_c。

源于外加应力的作用力、位错之间的作用力以及晶格内的摩擦力等相关内容，在关于位错理论的专著[HIR 68]中已有详细介绍，因此本书中不做进一步阐述。位错与晶界之间的短程作用在很大程度上并不比晶体体积位错之间的相互作用容易理解，这将构成这章的基本主题。以前的工作表明，无论位错向晶界的运动是否受到弹性自应力效应的影响，它总是和晶界的存在相关联的。另外，

本章由 Jean-Philippe 和 Louisette PRIESTER 著。

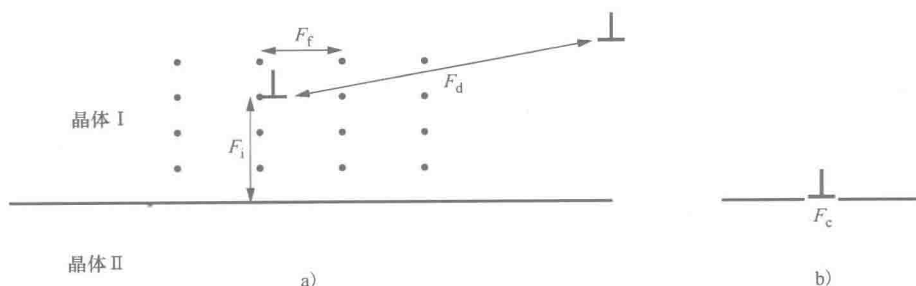


图 2.1 作用在临近晶界处位错上的作用力示意图：a）两个线缺陷和面缺陷之间的距离大于晶界的周期长度；b）位错与晶界极近的情况（见文中）。

在处理这些缺陷核心相互作用之前，必须考虑源于这种弹性效应的镜像力 F_i，虽然它经常是不可忽略的，但实际上它经常被忽略。

2.2 位错与晶界间的弹性作用——镜像力

在各向异性材料中，晶界两侧的晶粒由于存在取向差，因而具有不同的弹性常数。于是临近晶界的位错既可能受到引力作用，又可能受到斥力作用，这主要取决于位错和晶界的弹性常数与几何特性之间的差异。通过考虑位错与（晶界）界面上连续分布的无限小位错之间的相互作用，这个问题已经在理论上得到解决。只有与晶界界面平行的位错才存在数值解。这些数值解由 Barnett-Lothe 定理确定如下：

$$F_i = -\frac{[E_{I/II} - E_I]}{d} = -\frac{\Delta E}{d} \tag{2.1}$$

式中，d 是位错与晶界平面之间的距离；E_I 是无限晶体 I 中位错能的前置对数因子；$E_{I/II}$ 是晶体 I 和晶体 II 晶界中位错能的前置对数因子。对于一个给定取向差的两个晶体，因子 $E_{I/II}$ 只取决于晶界前置对数面中的位错方向 $\boldsymbol{t}$，而与晶界平面的取向无关。因此，对于任何晶界平面，位错方向为 $\boldsymbol{t}$ 的区域内的镜像力具有相同的值。

为了计算因子 $E_{I/II}$，必须模拟一个各向异性的 6×6 矩阵，因为该矩阵在各向异性线弹性缺陷理论中具有重要的地位[CON 87]。这个矩阵的表达式以及由其推导出来的一些具体构型可以在参考文献［KHA93］中找到。

E_I 和 $E_{I/II}$ 的差值可以看作是材料各向异性的函数。即使当这个差值较小时（比如 $E_{I/II} = 0.9E_I$），镜像力 F_i 也大约为 $10^{-2}\mu b/d$。由此可知，当 $d = 100b$ 时，$F_i \approx 10^{-4}\mu$。这个值相当于面心立方金属材料中流动应力的相关值。

因子 $E_{I/II}$ 的值可能大于或者小于因子 E_I 和 E_{II}，或者介于两者之间。然而，

只有来自初始晶体内和晶界内的位错的能量差异才具有物理意义，因为镜像力只影响位错向晶界运动。这与晶界本身发生的事情没有关系，因为晶界本身是与弹性理论不相关的。如果 $E_{\mathrm{I}} > E_{\mathrm{I/II}}$，则位错被吸引向晶界，否则，它将受到排斥。

人们已经针对立方结构材料率先进行了几种几何构型的详细研究，这些研究涉及柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 和各种位错线的方向 $\boldsymbol{t}$ 发生变化条件下的位错以及各种晶界取向差（旋转轴 $\boldsymbol{r}$ 和旋转角 θ）下的位错[KHA 90、KHA 93、PRI 94和PRI 06]。主要研究结果如下：

1）当位错线 $\boldsymbol{t}$ 与高对称旋转轴 $\boldsymbol{r}$（四元 <100> 轴和三元 <111> 轴）平行时，镜像力为零。这对于所有位错的柏氏矢量都是真实有效的，但当位错线 $\boldsymbol{t}$ 平行于一个二元 <110> 轴时，还不能得到证实。

2）在一个面心立方（FCC）体系中，当螺型位错的 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{t}$ 平行于一个 <110> 旋转轴时，$F_{\mathrm{i}}=0$。

3）对于一个给定位错，镜像力随着相对于给定旋转轴的取向差角度连续变化（见图2.2）。每个曲线都代表相互作用能 ΔE 随着取向差角度 θ 的变化，而且每条曲线相对于取向差角度坐标轴都是对称的，即四元对应 <100> 轴，三元对应 <111> 轴，二元对应 <110> 轴，这就将所研究的角度场分别简化为 $\theta \leqslant 45°$，$\theta \leqslant 60°$ 和 $\theta \leqslant 90°$。

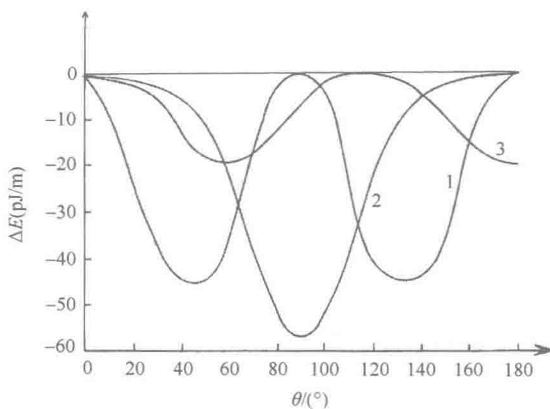


图2.2　铁的体心立方结构中的一个 $\boldsymbol{b}=a/2$ [111] 全位错和一个晶界之间的相互作用能 ΔE 作为取向差角度 θ 的函数时的变化：$\boldsymbol{r}=$ [100]，$\boldsymbol{t}=$ [011]（曲线1）；$\boldsymbol{r}=$ [110]，$\boldsymbol{t}=$ [110]（曲线2）；$\boldsymbol{r}=$ [111]，$\boldsymbol{t}=$ [010]（曲线3）。

4）在面心立方结构材料的对称倾斜晶界中，对于与孪晶面（100）平行的所有位错来说，镜像力为零。

5）对应于一个给定的晶界 θ［uvw］和一个给定柏氏矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的位错，ΔE 随着 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{t}$ 之间的角度 φ 的变化对于具有相同的面心立方结构（FCC）或体心立方结构（BCC）的不同金属材料来说都是相似的。ΔE 的最大值和最小值总是对应于同一类型的位错（见图 2.3）。

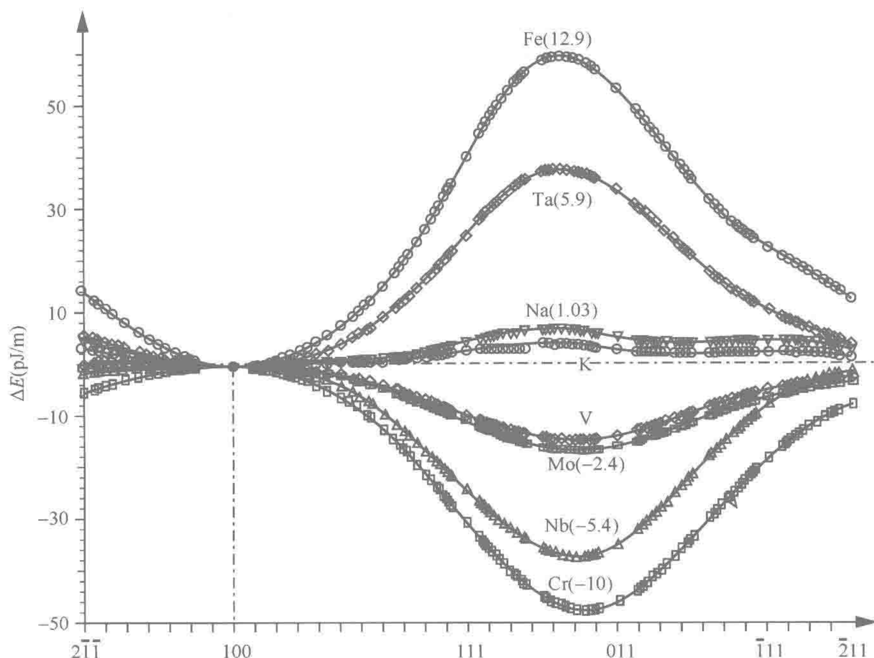


图 2.3　体心立方（BCC）结构金属材料中的一个给定 $\theta=45°$［100］晶界和一个给定 $b=a/2$［111］位错之间的相互作用能 ΔE 作为位错的给定柏氏矢量与该位错线变化方向之间的夹角 φ 的函数时的变化。ΔE 的值是根据各向异性因子 H 值的上升顺序排列的（如括号所示）。

6）对于立方结构金属材料来说，一个给定“位错和晶界”组态的镜像力强度随着各向异性因子 $H=C_{44}-(C_{11}-C_{12})$ 而增加（见图 2.3），并不随着各向异性比 $A=C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ 增加。当 H 为正时（如面心立方结构金属材料和大多数体心立方结构金属材料），该镜像力对于大多数组态的情形为斥力；而当 H 为负时（如某些体心立方结构金属材料，包括铬和钼等），该镜像力表现为引力。

7）当 $H>0$ 时，螺型位错几乎受到所有晶界的排斥。对于作用在这些位错上的其他力无法克服这种排斥的情形，螺型位错会被限制于每个晶粒的内部。于是镜像力似乎就成为多晶体变形的阻碍。

8）在大多数情况下，镜像力的强度与作用在位错上的其他力是相同的，而

且在分析各向异性材料（如银、铜、镍、铬、铁和硅等）中的位错和晶界之间的相互作用时，必须加以考虑。

特别是一些计算表明，镜像力要么有助于位错向晶界运动，要么阻止位错向晶界运动[POL 98, POU 98]。

例如，在一个 Fe-4% Si 合金中，位于距离$\Sigma=3$、$\Sigma=9$和$\Sigma=15$晶界 10nm 处的全位错的镜像力在$-4\sim100\times10^{-4}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$范围内变化，与估算值一致，与位错之间的作用力的估算值是相同的。这些结果对于相间界面（更准确地说，是对于薄层和多层结构的相间界面）当然是至关重要的。

2.3 位错和晶界之间的短程（或核心）作用

为了清晰起见，我们可以把在应力作用下迅速发生而导致的非平衡晶界形成机制与需要热激活来恢复晶界平衡状态的机制分开进行描述（见 2.4 节）。在热作用和/或机械作用的影响下，基体位错开始运动并与晶界相互作用。依据在界面内或界面周围的温度和作用的应力，可以将发生的过程分为三类。如果位错没有由于临近晶界区域的其他缺陷的弹性作用[ISH 85]或者由于镜像力的作用而受到晶界的排斥，则它们可以被晶界吸收，然后被分解、合成或传播（或者反射）（见图 2.4）。这些过程中的每一个都对应一种应力释放，并且以一定方式改变晶界的结构和性能，具体以哪种方式取决于界面内残余位错的性质：

基体位错的分解㊀就是界面本身内部的应力协调过程。位错在晶界处发生分解，其分解产物的柏氏矢量经常是双晶点阵平移（更为普遍的叫法是 DSC 点阵，见 1.1.1.4 节）矢量的一个线性组合。

位错合成是指基体位错和晶间位错之间的反应。这些位错反应可能会导致位错消失，而且通常会成功降低系统的能量。

位错传播是指位错和晶界界面之间的反应，这会在相邻晶粒内部残余或产生一个缺陷。于是陷入晶界内的残余位错的柏氏矢量就等于入射位错柏氏矢量和新形成的位错柏氏矢量之差。因而，残余位错缺陷矢量由下式给出：

$$\boldsymbol{b}_r=\boldsymbol{b}_1-R\boldsymbol{b}_2 \tag{2.2}$$

式中，$\boldsymbol{b}_1$是入射位错的柏氏矢量；$\boldsymbol{b}_2$是发出位错缺陷的柏氏矢量；R是表征两个晶体之间取向差的旋转矩阵。

另一个与位错传播相关的相互作用过程是指一个入射基体位错在它的原始

㊀ 这里使用“分解”这一术语来描述一个晶界内的位错反应，这种分解会产生 DSC 位错，其对该晶界而言并非不全位错。相反，术语“离解”用来描述一个晶体内位错的分解，会产生 Shockley 和/或 Frank 不全位错。

晶粒内部的反射。这种机制可能在某些条件下起作用，尤其是在晶界对于基体位错的吸收或传播的阻力相当大的时候。随着传播过程的进行，这种类型的相互作用就会在晶界内留下一个残余位错。

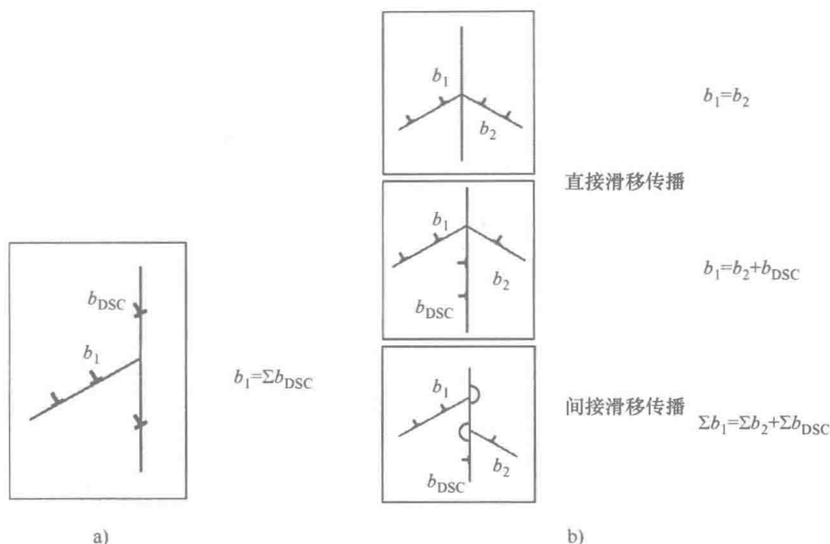


图 2.4 位错和晶界之间相互作用机制的一般示意图：
a）分解过程；b）直接和间接传播过程[SUT 95]。

2.3.1 位错滑移传播的几何准则和能量准则

位错传播的现象强烈取决于“位错-界面”的几何组态。根据 Sutton 和 Balluffi 的分类[SUT 95]，涉及两种类型的位错传播，即直接滑移传播和间接滑移传播。

2.3.1.1 直接滑移传播

无论晶界界面处是否存在残余位错，直接滑移传播都意味着要受到几何条件的限制。两个晶粒的滑移面在晶界界面处的迹线基本上是平行的。最简单的例子就是入射位错和发出位错的柏氏矢量（分别为 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$）都平行于两个晶粒的一个公共方向。在本例中，两类位错的柏氏矢量保持了如下关系：

$$\boldsymbol{b}_1 = R\boldsymbol{b}_2 \tag{2.3}$$

此处，晶界界面代表变形的障碍，位错滑移传播所需要的能量就是交滑移所需要的能量。

一些残余位错可能继续保持与晶界的两侧的柏氏矢量相同的方向。因此位错滑移传播要求双晶点阵柏氏矢量的界面内形成一个或更多的非本征位错。

对于预测一个受相邻晶粒内位错塞积影响的晶粒内部哪一个滑移系可以被

激活的内容，已经在其他著作中进行了广泛的讨论。

Livingston 和 Chalmers[LIV 57]已经证明，在纯剪应力下，一个特定滑移系的几何传播参数 N_{ij} 可以表示如下：

$$N_{ij} = (e_i \cdot e_j) \times (g_i \cdot g_j) + (e_i \cdot g_j) \times (g_i \cdot e_j) \tag{2.4}$$

式中，e_i 和 e_j 分别是塞积位错滑移面和发出位错滑移面的法线；g_i 和 g_j 分别是入射位错和发出位错的滑移方向（见图 2.5）。能够运行的系统就是 N_{ij} 最大的系统。

这一准则是由 Shen 等人[SHE 88]建立的，考虑了晶界界面内位错滑移方向迹线之间的夹角。有利取向的滑移系就是该角度最小的滑移系。几何准则可由下式给出：

$$M_{ij} = (l_i \cdot l_j) \times (g_i \cdot g_j) \tag{2.5}$$

式中，l_i 和 l_j 分别是位错滑移面和晶界的交线。g_i 和 g_j 定义的方向与 Livinston 和 Chalmers 准则相同（见图 2.5）。另外，这些研究者指出，使作用在所发出的位错缺陷上的力最大是保证位错滑移传播能够发生的必要条件。

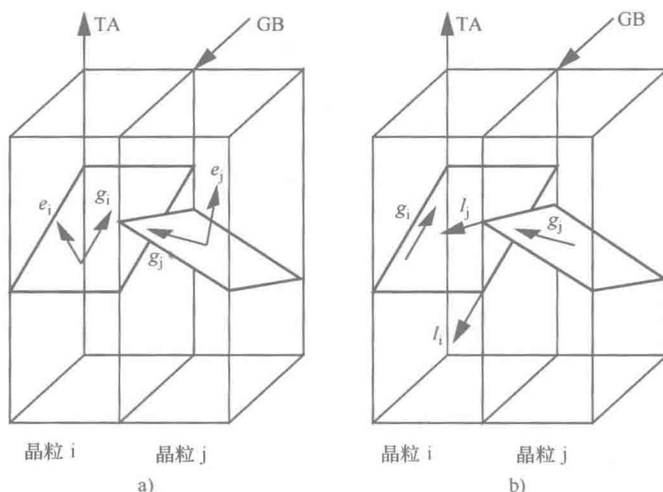


图 2.5 由 a）Livingston 和 Chalmers[LIV 57]以及 b）Shen 等人[SHE 88]提出的几何准则示意图（出自 Kashihara 和 Inoko[KAS 01]）。

最终，Lee 等人[LEE 90]基于以前使用透射电子显微技术和原位变形研究技术所获得的研究结果和实验观察结果，提出了三个预测双晶滑移系激活的经验准则：

在晶界内滑移面迹线之间的夹角必须尽可能小；

晶界界面内的残余位错的柏氏矢量必须最小；

由界面所发出的位错所受分切应力必须最大。

前两个准则定性地将位错滑移传播与滑移系的几何要素联系起来，而且第二个准则涉及了可能发生的位错反应，而第三个准则强调了一种应力状态。另外，第二个准则明显地意味着螺型位错的传播要比刃型位错或混合位错更容易，它考虑到位错反应之后界面内仍然存在着残余位错的问题。

最近，通过将分子动力学与位错滑移界面阻力的线拉伸模型相耦合进行的模拟研究，人们建议入射位错滑移系的分切应力和发出位错滑移系的分切应力之间的关系应该给予考虑[DEK 02]。

2.3.1.2 间接滑移传播

位错间接滑移传播过程没有隐含着任何特定的几何准则。一些基体位错滑移至界面前端，然后进行塞积，在位错塞积的临近区域产生激活晶间或晶内位错源的应力（见图2.4b）。晶界内存在的台阶可能就是激活的位错源位置。在某些情况下，这些位错源在入射位错塞积的原始晶粒内产生，因而会引起反射现象。由总柏氏矢量守恒可得

$$\sum \boldsymbol{b}_1 = \sum \boldsymbol{b}_r + \sum R\boldsymbol{b}_2 \tag{2.6}$$

我们已经在其他内容中为解释基于 Hall-Petch 公式的多晶体的强化机制而提到过这种类型的滑移传播[LI 70]。

2.3.2 晶界处位错反应的基本机制

在这部分内容中，我们将要介绍位错和晶界之间的两个主要相互作用过程的基本机制，即位错分解与位错传播。

2.3.2.1 非本征位错的吸收和分解机制

晶界可以充当位错的吸收源，尤其在塑性变形或初始再结晶期间。一旦它们被吸收进入界面，所产生的非本征位错就会为降低其弹性能而发生分解，由分解所得位错的柏氏矢量通常就是双晶的平移点阵矢量。这一分解过程主要受相关晶界的晶体学特征所控制，因而受其晶界固有结构所控制。由于 DSC 点阵矢量随着重合指数 Σ 的增加而减小，所以当这种晶界的重合指数很高时，便可以推定晶界内由位错分解所形成的位错就会小得多。这种假设将在后面进行讨论（见本节下面 2. 标题部分）。如果由于位错分解所产生的位错都具有属于 DSC 点阵的柏氏矢量，则不会产生“晶界层错”。与此相反，如果所分解的位错产物的柏氏矢量与 DSC 点阵不相关，则界面内就会出现层错区。这些位错会将晶界分成相等的结构，但会表现出不同的刚性平移。

1. 临位晶界和奇异晶界

在这些晶界中，吸入的晶格位错会被分解为总数为 N_i 的 DSC 位错。在这一过程中，总柏氏矢量和总台阶高度必须保持不变[KIN 80]，即

$$\boldsymbol{b}_m = N_1\boldsymbol{b}_1 + N_2\boldsymbol{b}_2 + N_3\boldsymbol{b}_3 + \cdots + N_i\boldsymbol{b}_i \tag{2.7}$$

$$h_m = h_1 + h_2 + h_3 + \cdots + h_i \tag{2.8}$$

式中，b_m和b_i分别是晶格位错和分解位错的柏氏矢量；h_m和h_i是与界面位错相关的台阶高度。这些缺陷的核心仍是局域化的。反应式（2.7）导致了非本征位错缺陷弹性能的降低。在内应力的作用下，滑移位错分解产物迅速远离作用点，而另一方面，固着位错分解产物只通过攀移而移动，因而需要热激活。

2. 一般晶界

当晶界的能量非常高，而且根据所考虑的任何自由度都很少发生演化时，该晶界就可以真正地称为“一般晶界”了。可以推断它们无法维持局部核心晶间位错的存在。许多研究者（见参考文献［KUR 86、LAR 83、POU 97、POU 99、PUM 74 和 SWI 98］）采用透射电子显微技术对原位退火过程中的这种晶界进行了大量的实验观察，实验结果证实了上述推断。一般晶界界面处开始出现的位错衬度是广泛分布的，然后随着温度的升高而消失了（见图2.6）[PUM 74]。

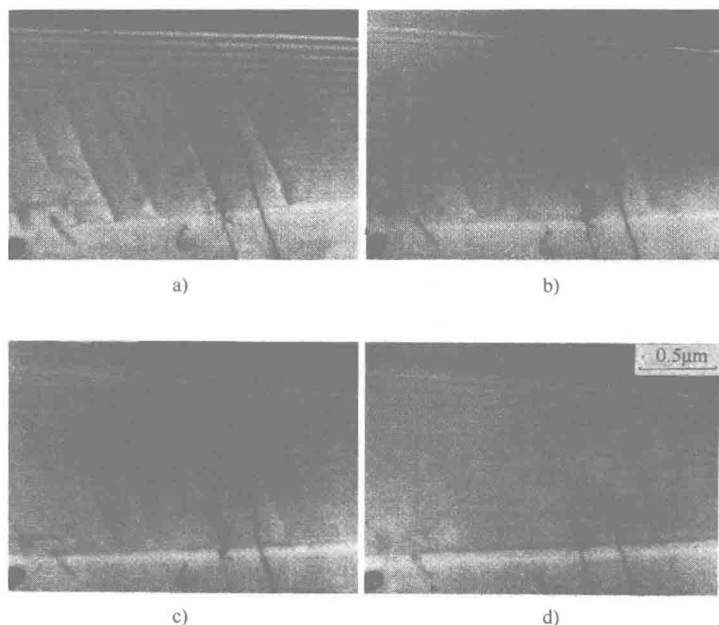


图2.6 含有0.9%镁的铝合金一般晶界上的非本征位错的透射电镜暗场图像：a）正常温度；b）在120℃下经过30s的原位退火；c）在135℃下经过30s的原位退火；d）在145℃下经过30s的原位退火。可以注意到，与界面位错相关的衬度开始是广泛分布的，然后消失了[PUM 74]。

由于位错传播动力学依赖于材料的化学性质，因而对这些现象的解释至今仍是有歧义的[KUR 86, LAR 83和SWI 98]。相关解释仍然受到实验仪器分辨率的限制。然

而，仍然提出了两种可能的解释，第一种解释考虑了位错柏氏矢量密度的传播；第二种解释考虑了位错可以分解为无数具有小柏氏矢量的位错。

最后这种假设已经受到大量研究的质疑，这些研究是采用高分辨率透射电镜针对硅中的倾斜晶界进行的，研究结果表明分解位错的柏氏矢量从来不会有一个可以忽略的强度，而且可以通过基本 DSC 点阵矢量的线性组合得到（见图 2.7）[MIC 93a, THI 93]。然而，应该谨慎对待这些研究结果，因为这些研究所涉及的是

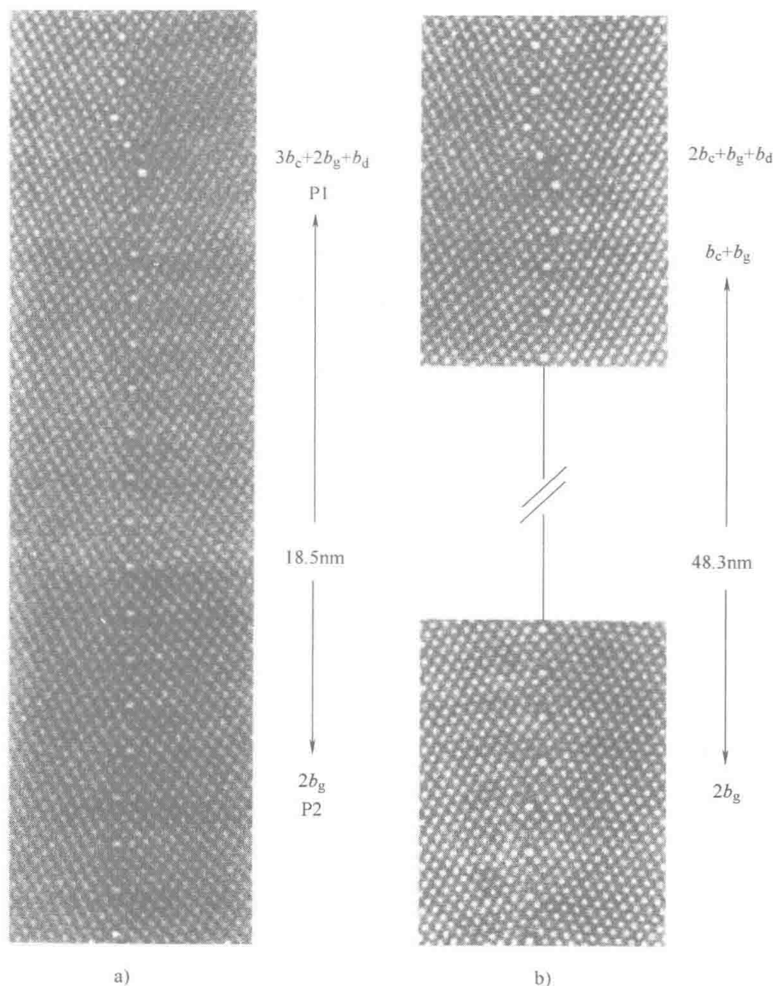


图 2.7　硅中描述由全位错分解所得位错的 $\Sigma=51$ 倾斜晶界：
a）固着位错 P_1 和滑移位错 P_2；b）P_1 的分解和 P_2 的分离[MIC 93a]。

周期界面和对称界面，这些界面并不构成多晶体材料中的大多数真实晶界。虽然对晶界中的应力释放仍然存在着很大的误解，但不能不考虑所发生的连续释放过程。

2.3.2.2 离解的晶格位错与晶界之间的相互作用机制

当所研究的材料具有高的层错能时，即位错拥有一个很弱的离解核心时（如铝、镍和体心立方金属等），前几节所描述的位错分解机制和传播机制具有很大的相关性。

因而缺陷拥有的晶体点阵柏氏矢量总是DSC点阵矢量的组合。当材料具有低层错能时，则基体位错会离解为由内禀层错分隔开来的Shockley不全位错[KOR 81]。这些不全位错与晶界结构经常是不相容的，于是与界面相互作用的能量和机制存在很大的不同。

在有利情况下，也就是当位错缺陷的柏氏矢量属于DSC点阵时，不全位错就会被吸收，并且作为全位错与界面发生反应。

在其他情况下，会发生复杂的过程，这主要是基于King和Chen的研究工作[KIN 84]，将在下面进行解释。

1. 晶界内离解位错的分解模型

King和Chen的研究工作依据位错吸收过程，根据不全位错的柏氏矢量是否与双晶点阵有关而不同。图2.8说明了这些研究者们所提出的不同位错吸收过程[KIN 84]。

对于由DSC点阵缺陷引起的不全位错情况，该吸收过程相对简单，因为每个不全位错都是被分隔开来独立吸收的（见图2.8b），先是前导不全位错被分解（线段AB所示），然后是后续不全位错分解（线段BC所示）。

当位错不是由DSC点阵引起时，需要考虑两种情况，一种情况是不全位错在一个短线段上的重新组合，然后是晶间“全”位错缺陷在界面上的分解（见图2.8c）；另一种情况是每个不全位错都分解为全位错和不全位错，可能会在晶界内留下一个层错区（见图2.8d）。

第一种重新组合机制是由于不全位错在晶界上的压缩所致，与交滑移有关，特别接近于Schoeck和Seeger提出的模型[SCH 54]。根据King和Chen的研究工作，晶界上形成位错压缩的能量壁垒要比基体低。晶界不全位错形成的机制就是两个机制当中拥有最低激活能的那一个。此外，与这些机制相关的能量壁垒的相对高度一定强烈地依赖于温度。

2. 源于晶界的离解位错传播模型

位错直接滑移传播机制要比所提出的位错吸收机制复杂得多（见图2.9）。最终的组态都是相同的，所发出的两个不全位错都被一个层错分开。只有残余位错缺陷含量依据所提出的机制而变化。

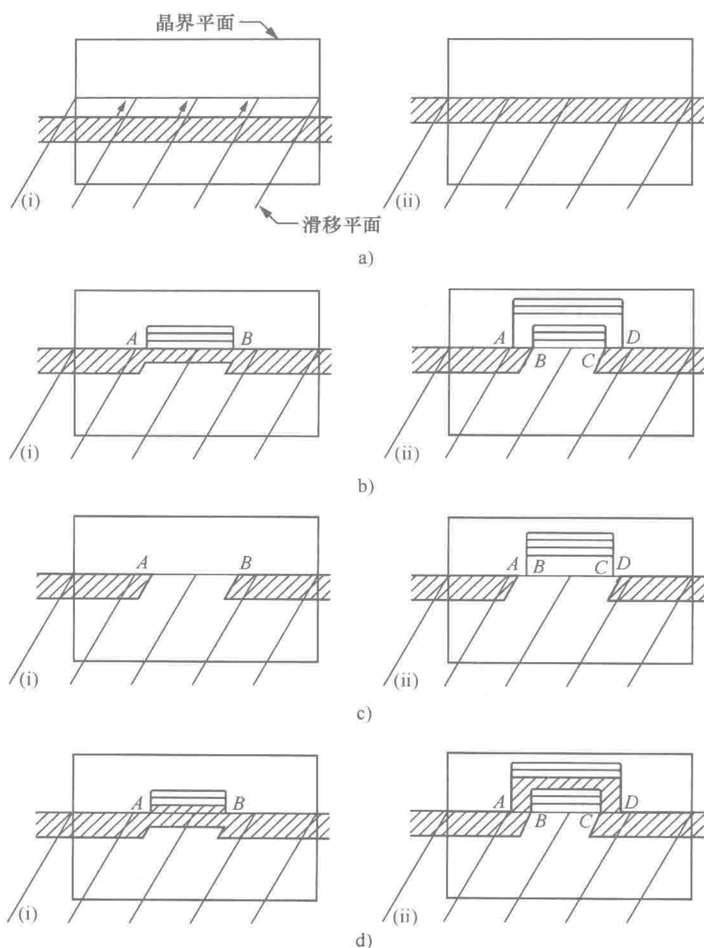


图 2.8 说明离解晶格位错的可能分解过程示意图：a）前导不全位错进入界面；
b）所具有的柏氏矢量与晶界 DSC 点阵相关的前导不全位错分解机制；
c)、d）前导不全位错不属于晶界 DSC 点阵时的分解机制[KIN 84]。

使压缩发挥作用的现象在能量上是最为不利的。同样，能量壁垒“弱”的机制就意味着存在一个或更多的残余滑移位错。一旦这些位错生成之后，后者可能在界面上运动，因而与入射位错的通道隔开。

2.3.3 位错和晶界之间相互作用机制的原子尺度模拟

目前原子尺度模拟在材料科学领域得到了很好的发展，并且成为实验观察的辅助手段。就位错和晶界之间的相互作用而言（不包括例外的情况），高分辨率透射电子显微分析实验技术并不能精确追踪在此期间发生的原子重新排列情

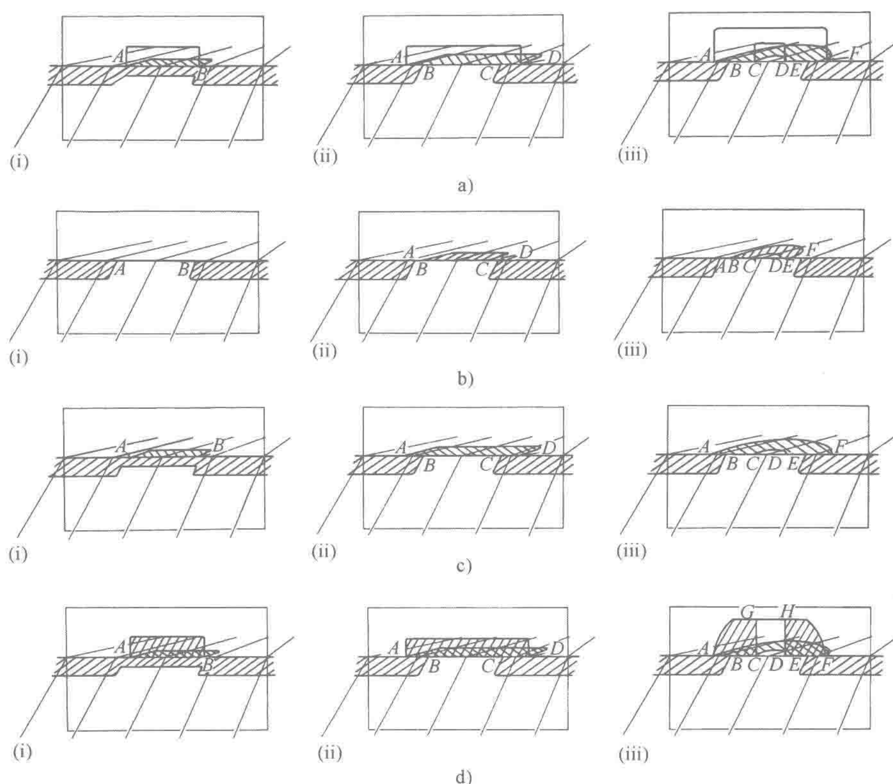


图 2.9 说明离解晶格位错的可能传播过程示意图：a)、d) 不全位错分解和发出机制，在界面上留下了残余位错和/或层错区；b)、c) 晶界上形成的压缩位错的发出机制[KIN 84]。

况，因为它们存在多样性以及可能存在大量的滑移系。模拟能够为原子尺度上的作用机制提供关键性细节。

不管材料的类型和晶体学结构如何，模拟都表明位错传播的几何准则是不完善的。甚至在两个晶体的滑移面迹线在界面处完全重合的理想情况下，所发生的原子尺度作用机制在位错与晶界的相互作用过程中都扮演着关键的角色。

位错和晶界之间的相互作用经常与晶间位错的产生有关，其作用结果也几乎取决于界面结构及相互作用的精确位置[CHE 08]。另外，晶间位错的形核和运动在位错缺陷向界面传播过程中发挥着决定性作用。

一些静态和动态的分子动力学研究都涉及离解基体位错和重合晶界之间的相互作用[PES 91]。对于$\Sigma=27$ {115} 界面的情况，离解位错的传播取决于其在界面内的作用点。当位错缺陷与结构单元中心处的晶界接触时，位错传播在

1300MPa 的应力下就能够进行。当接触在结构单元的端点处发生时，则没有观察到位错传播，甚至在 3000MPa 的应力下也没有观察到。另外，模拟结果证明，Σ =3 {111} 对称孪晶界会强烈地阻碍位错的运动，它们预测螺型位错在 1500MPa 应力的作用下发生了传播，该应力是模拟的理论弹性极限的 3 倍。

在与原子尺度方法和离散方法都相关的“多尺度模拟”中，Dewald 和Curtin 已经研究了铝中的三种对称倾斜晶界，即Σ =3 {111}、Σ =11 {113} 和Σ =9 {114}[DEW 07a]。位错分解过程和位错传播过程之间所引起的对抗性除了可以通过透射电子显微技术进行实验观察之外[THI 89]，尤其还可以通过对螺型位错与Σ = 3 {111} 晶界相互作用的模拟加以证实。无论与界面接触塞积的位错数量如何，位错缺陷都会被吸收，然后被分解。最严重的位错塞积会产生强烈的应力，该应力倾向于抑制螺型位错的吸收。然而，甚至在一个有 28 个位错塞积的结构中都无法观察到位错传播。对于Σ =11 {113} 晶界来说，模拟结果相似。

Σ =9 {114} 晶界的相关行为则是完全不同的。一些位错是在高应力的条件下进行传播的。传播过程似乎从来不会刚好发生在界面内位错塞积的位置，而是可能发生在 Schmid 因子不是最大值的平面上。图 2. 10 给出了位错传播所需要的应力与Σ =9 {114} 晶界内的剪应力之间的关系。

当晶界平面的应力很大时，位错核心会沿着界面传播，于是柏氏矢量在优先滑移平面上不再发生局域化。通过对铝金属中的一个非对称Σ =11 {252} ‖{414} 晶界的模拟[DEK 03]以及对界面位错形核的一些研究[SPE 07, TSC 08]，已经证实

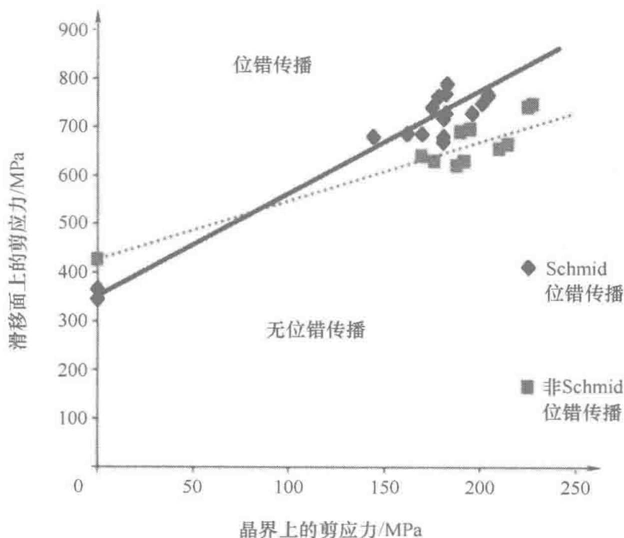
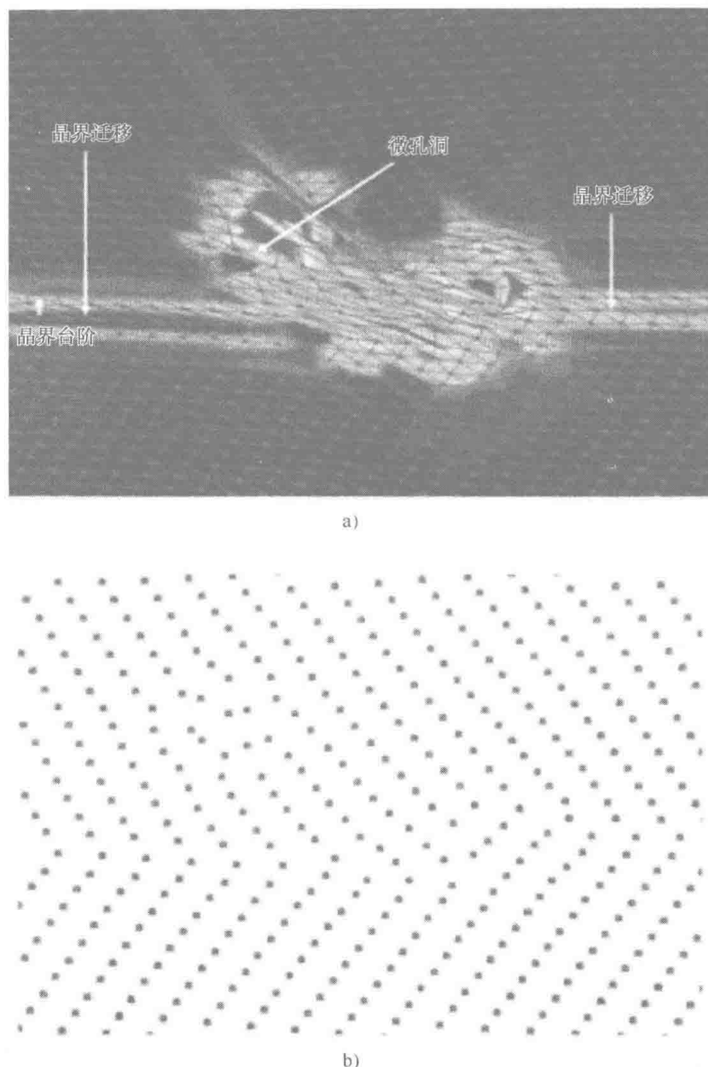


图 2. 10 位错传播所需要的应力与Σ =9 {114} 晶界内的剪应力之间的关系[DEW 07a]。

了这种位错核心的拓宽现象的存在。

晶间位错在刃型位错与对称$\Sigma=11$ {113} 晶界相交的地方形核是主要变形机制[DEW 07b]。位错的大量吸收改变了应力状态以及滑移面和晶界相交处的残余位错缺陷。微型孔洞形式的损伤以及结晶度的损失会出现在相交处的周围（见图2.11）。研究者们可以通过这些模拟结果来评价Lee、Robertson和Birnbaum准



a)

b)

图2.11　a）铝金属中5个入射位错塞积与$\Sigma=11$ {113} 晶界形成的相交区域。26个晶间位错已经发射到界面内，导致了晶界的迁移以及孔洞的形成；b）与图a）对应的原子排列位置，并且提供了作用区域损伤的证据[DEW 07b]。

则（见 2.3.1.1 节）[LEE 90]，也可以根据这些模拟结果提出他们自己的另外三个准则，以便描述界面位错的形核，这三个准则是：

晶界上的正应力必须很低（以便能够保证晶间位错的形核）；

与残余位错缺陷相关的台阶必须很小；

如果 Shockley 不全位错仍然位于位错缺陷与晶界相交区域的附近，并且还没有被吸收，则作用在位错塞积前沿的分切应力必须很高。

螺型位错与共格孪晶界之间的相互作用会产生不同的结果，这取决于金属材料的性质，尤其是取决于该金属的层错能[JIN 06]。对于铝金属而言，螺型位错缺陷会自发分解为界面内的两个滑移位错。对于铜和镍而言，位错通过在界面内的压缩而全部重新组合，然后传播进入相邻的晶粒，其所需要的应力的范围为 300 ~ 510MPa。这种相互作用过程与导致面心立方结构中的交滑移过程类似。

对于混合基体位错来说，相互作用过程更为复杂。它们随着入射基体位错柏氏矢量的符号以及所施加的约束条件不同而有所区别。图 2.12 是采用分子动力学模拟位错和共格孪晶界之间相互作用的结果，说明了作用机制的多样性[LIN 08]。

在图 2.12a 的情况中，离解的入射位错 DA 重新组合后进入界面，然后发射出去，在界面（$C\delta$）内留下一个残余位错。使入射位错（见图 2.12b）的符号相反，则会使作用机制变得更为复杂：在不全位错重新组合进入晶界后，便会发射出一个拖着内禀层错的不全位错，而使界面内保留一个固着位错缺陷。激活这一过程所需要的应力是非常大的，接近 1GPa[JIN 08]。这种锁住机制在铝和镍中也会得到。

我们已经发现非本征位错的应力释放机制严格依赖于局部晶界结构[SHI 07]。在非对称界面上，这些特有的协作过程就是位错通过沿着基体位错被吸收的有限区域内的晶界平面滑移而实现重新排列。

2.3.4 相互作用机制的实验观察

此处我们只介绍面心立方结构、密排六方结构或金刚石立方结构材料中位错和晶界之间的相互作用的例子。对于具有有序结构材料的例子来说，所观察和模拟的作用机制和现象仍与前面章节所介绍的内容基本相似。

2.3.4.1 非本征位错的分解

我们可以由前面的内容发现，对于奇异晶界和邻位晶界的情况，非本征位错易根据式（2.7）分解为总数为 N_i 的 DSC 点阵位错。这种反应已经在面心立方结构（见参考文献［COU 03、COU 05a、COU 05b、DAR 78、DIN 79、LEE 90、PON 77b、PUM 71 和 SOL 90］）、金刚石立方结构（见参考文献［BOL 81、ELK 88 和 PUT 91］）和密排六方结构（见参考文献［LAY 94 和 SER 99］）观察

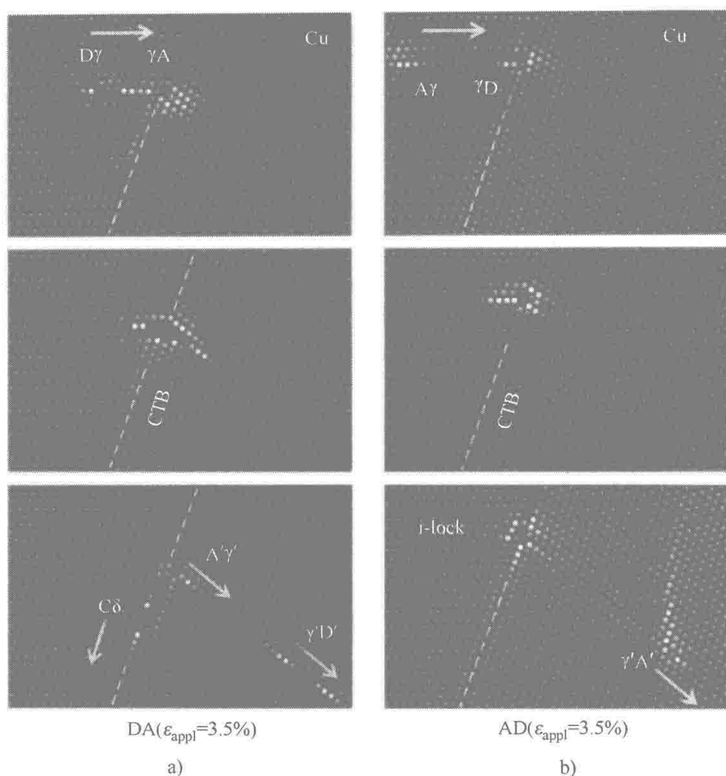


图2.12 铜金属中一个混合入射位错（60°）与一个Σ=3｛111｝共格孪晶界（CTB）之间的不同相互作用机制示意图：a）离解位错DA（γA：前导不全位错；Dγ：后续不全位错）；**b）位错AD**（γD：前导不全位错；Aγ：后续不全位错）[JIN 08]**。相关解释已在文中给出。**

到了。

对于奇异晶界，我们要特别提及Pond和Smith[PON 77b]对铝金属的研究工作，将该金属在室温条件下放置一个月以后，他们在一个非共格Σ=3晶界内观察到了来自于吸入位错分解的残余滑移位错和残余固着位错（见图2.13）。

在硅中，塑性变形过程中奇异Σ=9｛122｝晶界内位错合并与分解的具体机制已经由Elkajbaji和Thibault-Desseaux[ELK 88, PUT 91, THI 89]使用高分辨率透射电子显微技术进行了研究。到目前为止，这是已经能够清楚识别离解基体位错在界面处分解的各个阶段的唯一实验研究（见图2.14）。实验观察结果表明，Shockley位错发生顺序分解，导致了残余固着位错和残余滑移位错的形成，它们根据温度而通过滑移和攀移进行重新排列。

对于邻位晶界，会发生相似的机制[DIN 79, LIU 85, PON 77b, SAG 95, SCH 71]，包括非本征

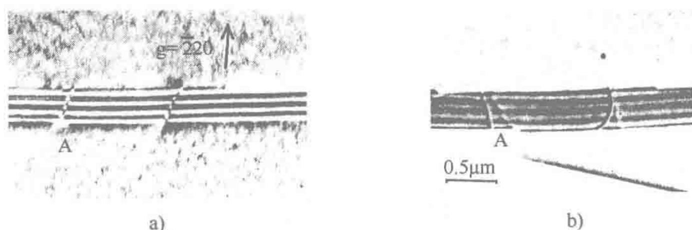


图 2.13 铝金属中的一个∑ =3 {112} 晶界内的非本征 *a*/2 <110 > 位错 A 的形貌图：a）分解前；b）分解后。在图 b 中可以观察到残余位错（滑移位错和固着位错）。两张照片是在室温条件下相隔一个月拍摄的[PON 77b]。

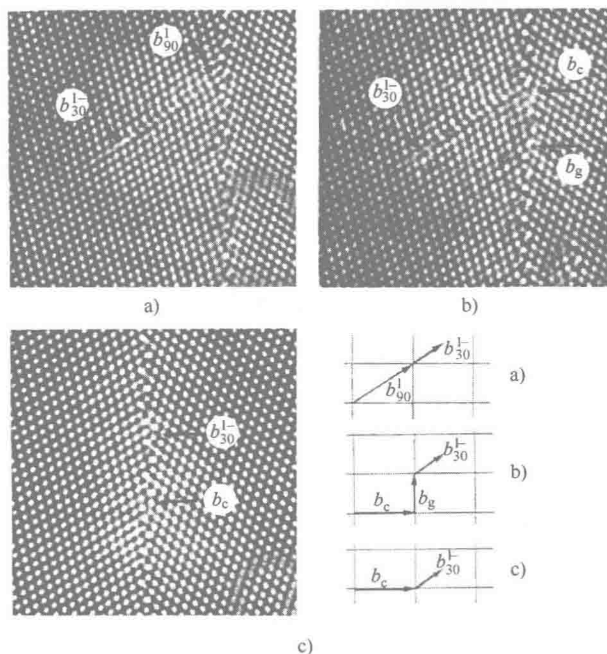


图 2.14 硅中一个 <110 > ∑ =9 对称晶界内的一个离解基体位错的合并与分解[ELK 88]：a）离解位错法；b）前导不全位错 b_{90}^{1} 分解为滑移位错 b_g 和固着位错 b_c；c）后续不全位错 b_{30}^{1-} 进入界面内。该示意图给出了 DSC 点阵和位错的柏氏矢量。

位错在热激活的作用下分解为残余滑移位错和/或残余固着位错。举例来说，图 2. 15就给出了奥氏体钢中一个重合指数接近∑ =29 的晶界内的位错分解情况[BOL 72]。A 表示被钉扎的位错，其分解后生成了 5 个晶界 DSC 点阵位错。

滑移位错通常会相当快速地离开固着位错，而且固着位错可能会与晶界的本征位错网络发生反应[PON 77b, SUN 82a, SUN 82b]。

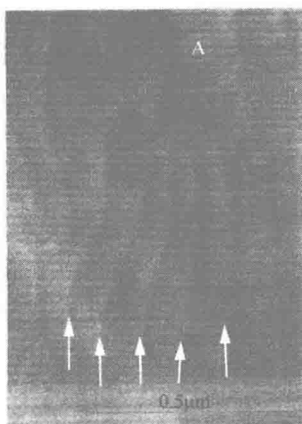


图 2.15　一个重合指数接近 $\Sigma=29$ 的晶界内的一个基体位错（用 A 表示）的分解[BOL 72]。箭头表示分解的残余位错的位置。

2.3.4.2　非本征位错的传播

从实验的角度来说，几乎不会发生界面内没有残余位错的直接位错传播，因为已经描述的特殊几何条件（见 2.3.1.1 节）只有极其偶然才可以遇到。然而，一些实验观察结果的确证明了这一现象的真实性。最值得一提的研究工作是 Lee 等人对奥氏体钢中奇异 $\Sigma=3$ {111} 晶界的研究（见图 2.16）[LEE 90]、Lay

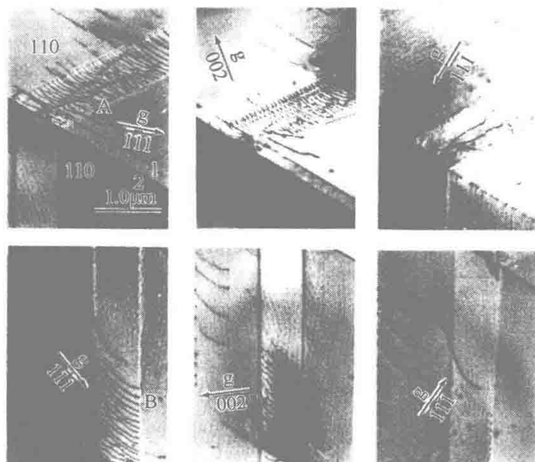


图 2.16　奥氏体钢中位错通过直接传播穿过 $\Sigma=3$ {111} 晶界的例子（在不同条件下拍摄的照片）[LEE 90]。位错 A 到达界面处，进行传播以获得位错 B，这一过程并没有在孪晶界上留下任何残余位错。

和 Nouet 对于锌的研究（见图 2.17）[LAY 94] 以及 Martinez Hernandez 等人对硅中的 $\Sigma=9$ 晶界的研究[MAR 87]。这些研究已经揭示了在界面处的强烈应力对于激活位错的直接传播的必要性。通过采用原位电子显微技术和 X 射线图像技术[GEM 04] 对 Fe-Si 合金双晶的 $\Sigma=3$ {112} 晶界所进行的研究表明，即使当试样处于有利于位错直接传播的取向时，也可能发生位错在界面内分解的机制。因而位错在晶界内的分解似乎是与位错传播对立的[THI 89]。

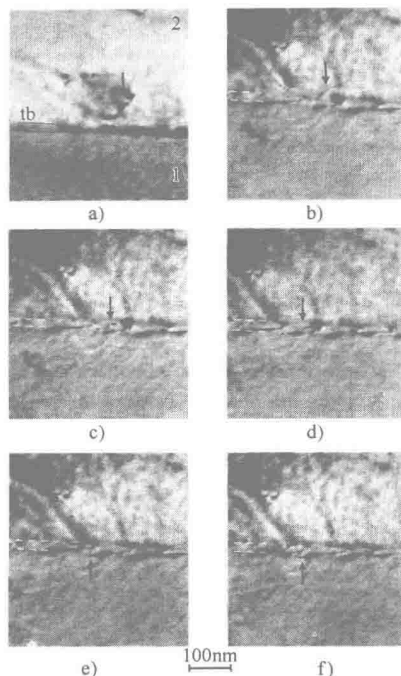
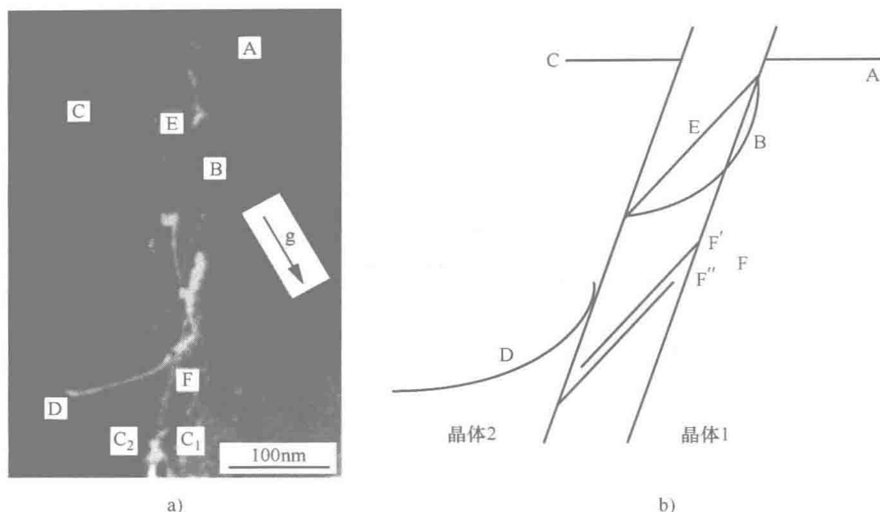


图 2.17　表明锌中的基体位错 $a/3\ [2\bar{1}\bar{1}0]$ 通过直接传播穿过 $(01\bar{1}2)$ 孪晶界平面的系列照片（每隔 15s 拍摄一次）[LAY 94]**：a）晶粒 2 中的位错**（箭头所示）**运动到晶界处；b）~d）位错穿过界面；e）~f）位错传播进入晶粒 1。**

在晶界处具有残余位错的直接传播在金属材料[GEM 02, LEE 90, POU 98, SHE 88] 和半导体材料[MIC 93a] 中经常可以观察到。采用低束电子显微技术对镍金属进行的详细研究已经能够证明在一个 $\Sigma=3$ {111} 共格孪晶界中会发生这种类型的传播（见图 2.18）[POU 98]。对该组态所进行的的分析表明，位错的传播是分两步进行的，第一步是位错合并，然后是一个晶体内位错（用 D 表示）分解成两个位错 F′和 F″；第二步是相邻晶体内位错（用 B 表示）的发出。下面的反应式是对上述两个步骤的概括

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}]_2=\frac{a}{6}[\bar{1}\ \bar{1}2]_2+\frac{a}{6}[41\bar{1}]_2\Rightarrow\frac{a}{2}[\bar{1}10]_1 \tag{2.9}$$



a) b)

图2.18 金属镍中的一个∑ =3{111} 晶界中发生的具有残余位错的直接传播［POU 98］：a）低束电子显微照片（表明一个非本征位错 F 在晶界内分解，然后晶粒 1 内的位错 B 发出）；**b）这一位错组态的示意图。**

这样一种机制在应力能够达到多晶体弹性极限的两倍时才能够发生。

一个中间传播的例子已经由 Forwood 和 Clarebrough 通过对奥氏体钢高能晶界的研究进行了证实[FOR 81]。位错传播通过棱柱状㊀滑移系的激活来实现，以确保两个晶体中的滑移面的连续性（见图 2.19）。

位错 D5 位于晶粒 L 中的 {111} 滑移面与晶界平面相交的地方。位错 S2 和 S3 位于同一滑移面内，分别到达晶界处的 a 和 e 点。若要使它们进入该平面，就需要使晶间位错线段 ab 和 fd 进入晶体 U。这种传播是通过将位错 P1 和 P2 发射进入棱柱状滑移面内实现的。

人们已经基本针对半导体材料中对不全位错通过晶界进入低层错能材料的传播机制进行了详细的研究。

对于∑ =51、∑ =19 和∑ =9 晶界的不同研究结果表明，前导不全位错柏氏矢量的符号是决定所传播的位错性质（全位错或不全位错）的基本因素（见参考文献［BAI 87、BAI 90、JAC 87、JAC 90 和 MIC 93a］）。

在锗中，一些通过内禀或非内禀层错与界面相连的 Shockley 不全位错可能根据入射位错的符号发射出去（见图 2.20）[MIC 93b]。

这些结果与 Jin 等人对铜所进行的位错与晶界相互作用的模拟结果是一致的

㊀ 棱柱状滑移面在此处定义为高 Miller 指数平面。

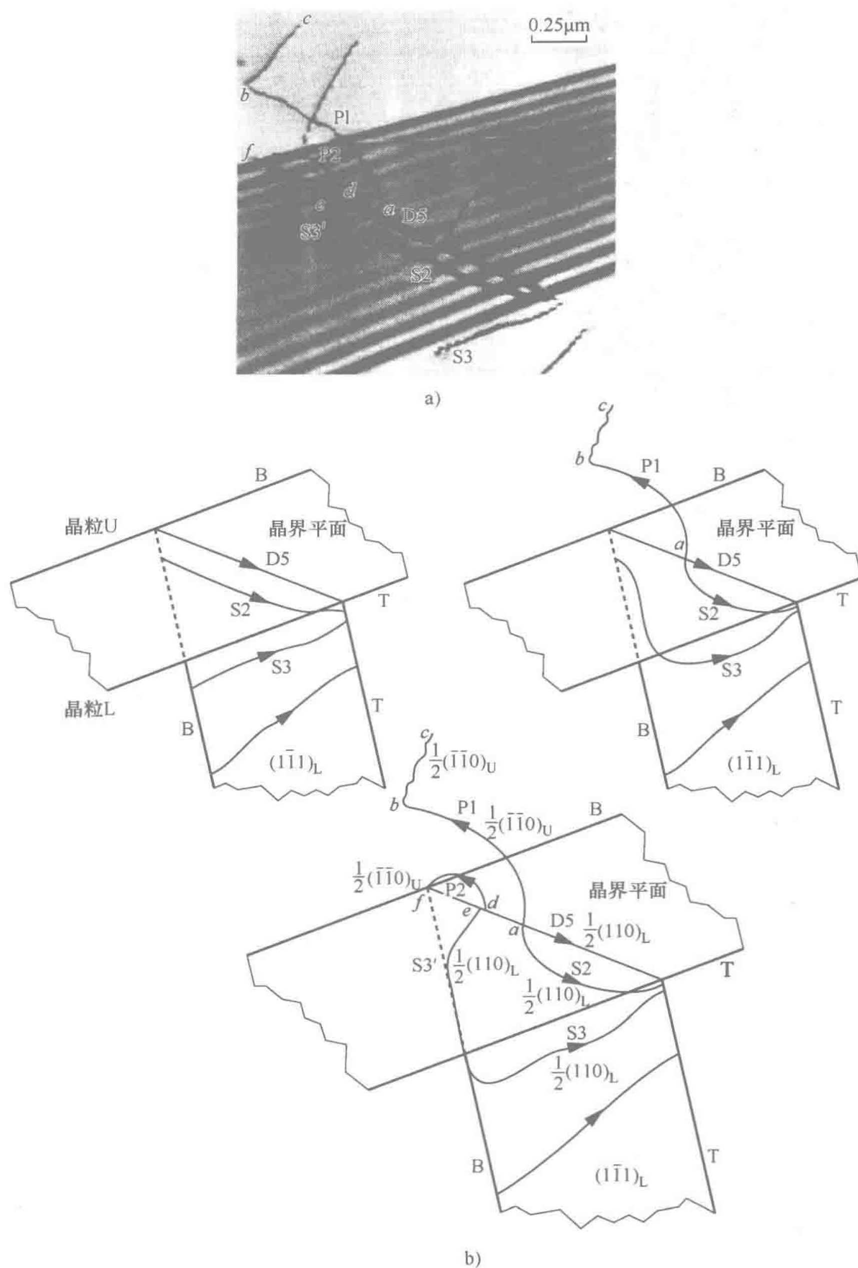
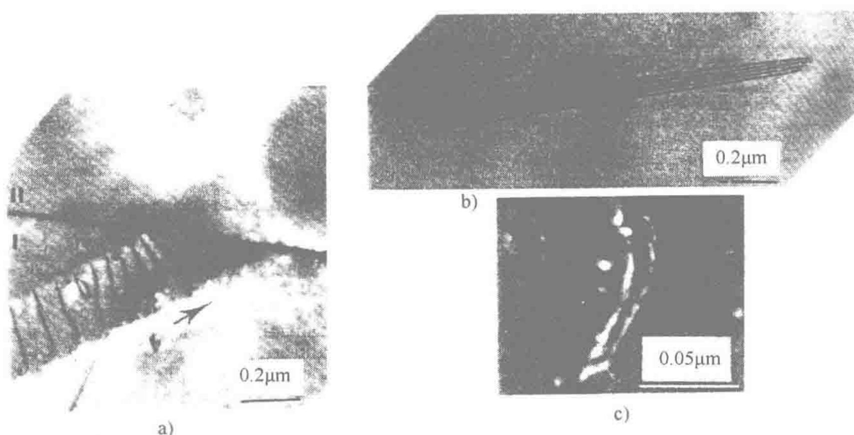


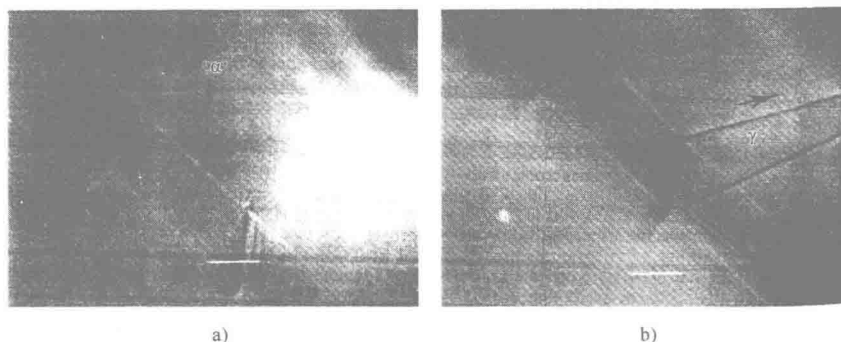
图 2.19　a）表明奥氏体钢中一个一般晶界内位错传播的明场像[FOR 81]。位错 P2 没有在一个密排面上发生滑移，而是在一个近｛337｝平面上发生了滑移。b）解释传播过程所提出的机制图。



a)　b)　c)

图 2.20　a）锗中的一个 Σ =51 晶界上的位错塞积（BA 所示）；
b）通过一个层错带与晶界连接的 3 个前导 Shockley 不全位错的传播；
c）采用弱束 TEM 技术突出了晶粒 II 中的 3 个不全位错中的 2 个[MIC 93b]。

(见图 2.21)[JIN 08]。然而，无论所传播的位错缺陷是什么，位错的发射都只有在大量位错在晶界处累积之后才能发生。因此这一过程需要强烈的应力。



a)　b)

图 2.21　源于一个位错塞积 AB 的全位错在 a）α 平面和 b）γ 平面上的发出

所谓的间接位错传播是最常见的[JAC 87, KOR 87, MAR 87, SHE 88]。位错塞积在界面形成之后，一些位错源可能会在界面内或界面周围被激活（见图 2.22)[LAG 01]。

总之，令基体位错能够穿入一个晶界的物理机制需具备三个条件，即晶界内已经存在的位错的合成，分解成柏氏矢量小于晶体位错的非本征位错和位错直接传播或间接传播。

这些反应通常会导致“晶界/晶体”系统的总能量降低，但也会导致晶界能升高。实际上，在所有情况下，局部的和非局部的应力都是以晶间位错的形式



图 2.22 一种奥氏体钢中位错穿过一个∑ =3 晶界的间接传播。晶粒 1 中的两个滑移系被激活后在 A 和 B 的界面处受阻。一些位错沿着晶界的各个位置发射出来。

产生的，晶界处于非平衡状态。

晶界返回平衡状态需要释放这些应力，在描述确保这些应力释放的相关机制之前（见 2.4 节），首先应该计算这些应力（见 2.3.5 节）。

2.3.5 与非本征位错相关的弹性应力场

已经建立了两种方法来确定非平衡晶界的弹性应力场随到晶界距离的变化。这些模型取决于晶界的非平衡程度。

根据“随机”无序位错墙模型[NAZ 93, NAZ 94]，无序位错墙的各种实现方式都是通过蒙特卡罗（Monte Carlo）技术完成的。长程应力场的变化由场变量 $D\sigma_{(x,y)}$ 的平方根给出，其可以看作是到位错墙的距离 x 的函数[NAZ 93]。对于 $y=0$，则有

$$[D\sigma_{(x,0)}]^{1/2}=A\boldsymbol{b}_n[\rho_{\mathrm{GBD}}/x]^{1/2} \tag{2.10}$$

式中，$\boldsymbol{b}_n$ 是与晶界平面垂直的晶间晶界位错（GBD）的柏氏矢量分量；ρ_{GBD} 是晶界位错密度；$A=\mu[2\pi(1-v)]$。一般而言，考虑到矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的位错具有等距离 h，而且对于 n 个本征位错来说，符号相反的两个位错会被吸收，则式（2.10）可以简化为

$$[D\sigma_{(x,0)}]^{1/2}=0.14[\mu\boldsymbol{b}/(1-v)][3\rho_{\mathrm{GBD}}/4x]^{1/2} \tag{2.11}$$

为了评估非本征位错所造成的无序性的影响程度，针对一个进入铝晶界内的等于 $10^7\mathrm{m}^{-1}$ 的位错密度（应变 $\varepsilon=2\%\sim3\%$），我们获得了距离为 $x=60\boldsymbol{b}$ 范围内的 10^{-4}m 长度上的内应力。位错滑移可能会沿着晶界在一个相对较厚的或

"表层"区域受到影响。于是晶界上的多余能量至少为 $1.2\times10^{-2}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$，只是[001]倾斜晶界最大能量（$\gamma=0.6\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$）的大约2%左右。与此相反，对于较大的变形程度来说，非平衡晶界的能量可以达到平衡晶界的两倍。因而晶界接近于一种非晶态，这很容易在亚微细晶材料中出现。

在"准等距离"晶界模型中，初始组态是由相互平行的相同位错（螺型位错、角位错或混合位错）无限周期分布而构成的。位错允许运动一个短距离 $h_0\delta_i$（h_0是位错之间的平衡距离，或为位错排列的一个周期，且 $\delta_i\ll1$）而不改变"平均"界面位错密度张量 $<\alpha>$[SAA 93]。畸变场可以通过在一个等距离为 h_0 的有序位错列阵上叠加一个随机分布的偶极位错墙来获得（见图2.23）。

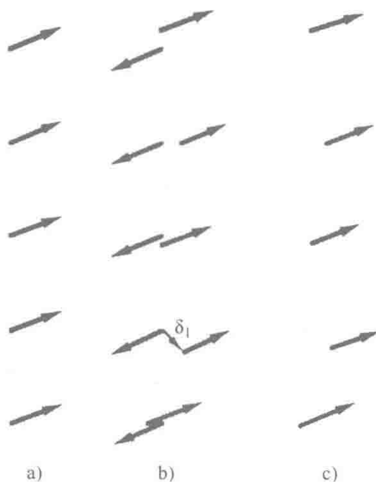


图2.23 a）为理想位错墙；b）为无序位错墙；c）为无序的偶极位错墙（图b是在图a的基础上叠加图c得到的）。

考虑到这种无序性较小，而且是不相关的，可以计算平均偏差 $<\delta^2>$。在所有情况下，平均弹性应力场等于严格按周期排列的位错墙的应力场，于是长程应力场（场变量的平方根）的降低就是 $x^{-3/2}$ 的函数，即

$$[D\sigma_{(ij)}]^{1/2}=F_{ij}[2\pi\mu(1-v)](\langle\delta^2\rangle)^{1/2}(b/h_0)^{1/2}(h_0/x)^{3/2} \qquad (2.12)$$

对于 h_0 大于 $10b$ 的情况，在一些 x 的距离接近 $6h_0$ 的地方，每个场分量都大于 $2.5\times10^{-4}\mu$。这种情形可能会存在于极其接近小角度晶界的地方。

第一个模型对应于高度无序状态，第二个模型对应于低度无序状态。从物理学的角度而言，一种金属材料在变形或再结晶期间所形成的非本征位错似乎是完全随机排列的，因而无序性倾向于无穷大，而且应力演化的表达式是 $x^{-1/2}$ 的函数。然而，如果变形是在高温条件下发生的，或者以前位错阵列的应力释

放是足够充分的（见 2.5 节），则无序性就会减小，并且晶界上会存在一个非本征位错的伪周期阵列（见图 2.26）。于是应力场的分量一定会遵循 $x^{-3/2}$ 的表达式。在伴随一个变形晶界（见 2.5 节）向一个新的平衡状态演化的中间情况下，应力场通常要遵循其他规则。

可以通过位错的有限排列对真实情况进行更好的描述（见图 2.24a）。对晶界的不同部分对剪应力 σ_{xy} 的贡献已经用解析法进行了计算，而且当 $y=0$ 时，它们可以看作是到晶界的距离 x 的函数（见图 2.24b）[SAA 93]。

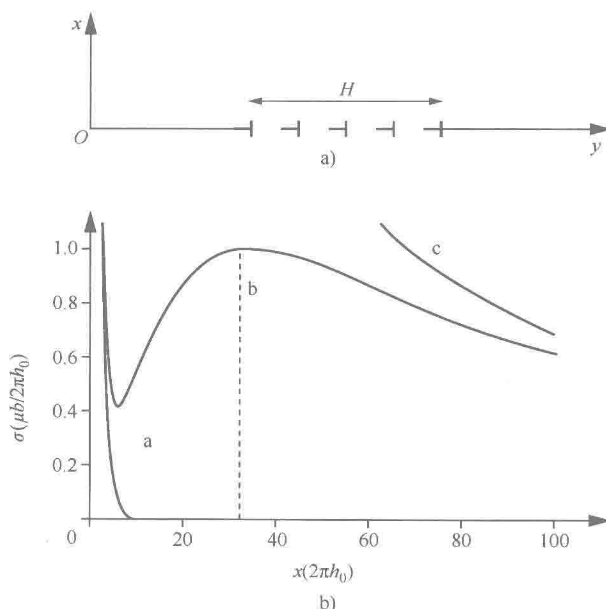


图 2.24　a）在 yOz 平面上由刃型位错形成的有限倾斜位错墙，刃型位错平行于 Oz 方向，其柏氏矢量沿着 Ox 方向。在一个长度为 H 的范围内分布了等距离为 h_0 无限小位错。b）一个刃型位错墙的剪应力分量 σ_{xy} 的演化，刃型位错的柏氏矢量与位错墙垂直。应力的单位用 $\mu b/2\pi h_0$ 表示，距离的单位用 $2\pi h_0$ 表示，其中 h_0 是位错之间的距离，图中的 a 是一个无限位错墙的例子，b 是由 11 个位错构成的有限位错墙的例子，c 是柏氏矢量为 $11b$ 的单一位错的例子[SAA 93]。

一旦 $x>2\pi h_0$，理想位错墙的贡献就会随着距离的增加而迅速减小。当距离 $x>2H$ 时，位错墙的作用就像一个柏氏矢量为 $n\boldsymbol{b}$ 的孤立位错。当距离介于中间值时，应力的变化受到偶极位错的控制。当 $x\approx h_0$ 时，它处于最小值，这是理想位错墙的减小和与偶极位错相关的位错墙迅速增加的综合作用的结果。当 $x\approx\pi^2 H$ 时，它处于最大值。

2.4　与非本征位错相关的应力场的释放

晶体内的位错和晶界内的位错之间的相互作用能够导致无序晶界的形成，其拥有一个长程应力场（见2.3.4节）。这些晶间应力必须加以释放，其他位错才能够进入晶界，从而使变形能够继续进行。大部分情况下，应力释放（或协调）需要通过进行热处理来实现。应力释放（或协调）过程及相应动力学在很大程度上取决于晶界的类型。

众所周知，在晶界处的应力释放会显著影响多晶体的力学行为。它意味着协同机制的出现（见图2.25）。

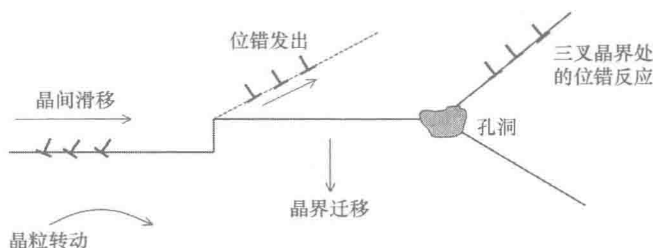


图2.25　与多晶体内晶界相关的应力的不同协调机制

虽然这些机制是同时发生的，但它们可以正式分成两类。一类是在晶界本身内部发生的，涉及基体位错分解为晶间位错（见2.3节）、位错运动和晶界内的位错反应；另一类与晶界和相邻晶体有关，涉及位错发出（见2.3节）、相邻晶粒的转动、晶界迁移、三叉晶界处的晶间位错反应以及优先在三叉晶界处出现的孔洞。

在下面的内容中，我们的基本目标是描述在晶界上发生的现象，这些现象能使晶界返回到平衡状态。在基体位错出现之后所形成的非本征位错会发生怎样的情况呢？

一个非平衡晶界的位错密度可由下式给出：

$$B' = B_{平衡} + n\boldsymbol{b}_{非本征位错} \tag{2.13}$$

在上式中，本征位错强度 B 需要与变形前晶体之间的转动 R 相适应。如果变形晶界的取向差的变化满足 Frank-Bilby 方程（该方程将新的位错强度 B' 与新的晶体转动 R' 联系起来）[BIL 55,FRA 50]（见1.1.2节），则晶界便会达到一种新的平衡状态，即

$$B' = (I - R'^{-1})X \tag{2.14}$$

非本征位错要么相互抵消，要么发射到晶体内部，或者最终归并到晶界的

平衡结构中，从而由非本征位错变成了本征位错。

2.4.1 晶界内的应力释放过程

晶界内应力的释放需要在相当高的温度下进行，对释放时间的各种估算因晶界的细微结构而不同。存在两种类型的应力释放过程，一种类型是位错并入晶间结构，另一种类型是应力在晶界内的去局域化[PRI 98, PRI 01, PRI 06]。

2.4.1.1 位错并入晶界结构

已经有学者针对周期性倾斜晶界和与本征位错阵列平行的非本征位错建立了这种并入模型（见图 2.26）[NAZ93]。每个进入晶界的位错都分解为滑移位错和固着位错，使晶界具有了非平衡晶界的特性。滑移位错迅速向晶界的端部运动，而固着位错则使它们自己与晶界上的本征位错重新排列，从而产生了一个新的周期晶界，其取向差发生了改变。当这一过程完成后，非本征位错就变成了本征位错。

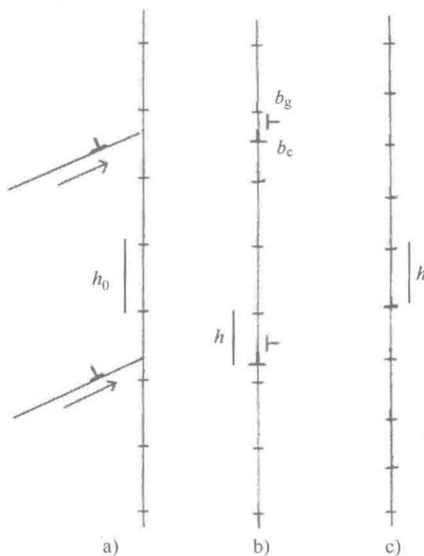


图 2.26 基体位错并入一个倾斜晶界的示意图：a）一个晶体位错进入晶界；b）每个位错分解为一个滑移位错和一个固着位错，滑移位错向晶界的端部运动，于是导致了固着位错的无序排列（包括本征位错和非本征位错）；c）固着位错重新形成一个周期列阵，初始晶界取向差发生了变化。

2.4.1.2 位错核心的去局域化

根据去局域化模型，在刚刚进入晶界后发生局域化的非本征位错核心在热激活的作用下开始扩散传播（见图 2.27）[LOJ 77]。

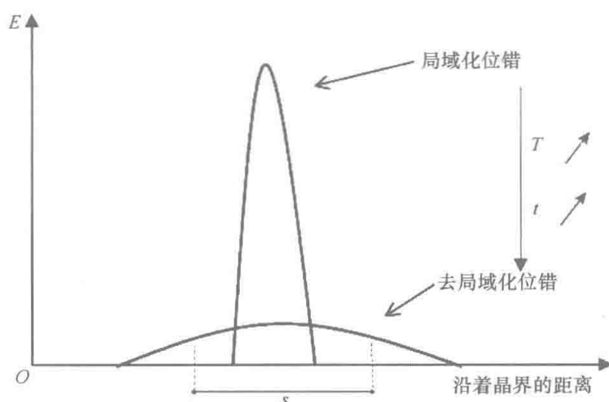


图 2.27　弹性能随着晶界内非本征位错核心的去局域化而发生变化的示意图。

这种现象在形式上等价于非本征位错分解为极高数量的具有无限小柏氏矢量的位错。位错在晶界上相互协调过程中无法检测到离散的分解位错。这种模型似乎对非周期晶界是有利的[POU 00]。

在应力释放期间，与非本征位错相关的应力会逐渐减小，从而形成一个新的没有应力的长程平衡晶界。因而，理解一个非平衡晶界的应力场随着时间的演化过程是非常重要的。

2.4.2　应力场随着释放时间的演化

已经有学者针对倾斜晶界分析了应力场的这一变化，该倾斜晶界含有一个刃型本征位错网络，本征位错之间的相互距离为 h，而且该网络中还叠加了间隔距离为 $H=2Nh$ 的刃型非本征位错（见图 2.28）[NAZ 90]。较高的 N 值表明晶界内存在一个单一的非本征位错。

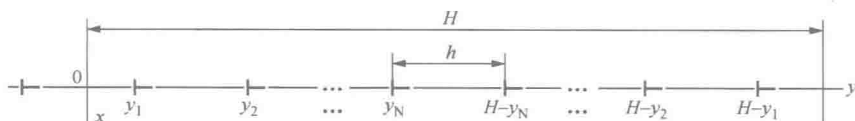


图 2.28　一个倾斜晶界的初始结构，含有一个彼此间距为 h 的本征位错的周期性阵列以及平均间距为 H 的非本征位错的周期性阵列。

当温度升高时，所有位错都会通过攀移而运动，从而形成一个新的周期性网络。图 2.29 给出了剪应力 σ_{xy} 的变化情况，在该种情况下，非本征位错的密度是很低的。曲线 1 至 9 对应于应力释放时间 τ（无量纲时间）增加的情形，因而对应于晶界内不同的位错重组状态，即从初始的紊乱状态直到周期性排列。

已经通过实验手段实现了应力在晶界上的释放时间的估算，在该晶界上非

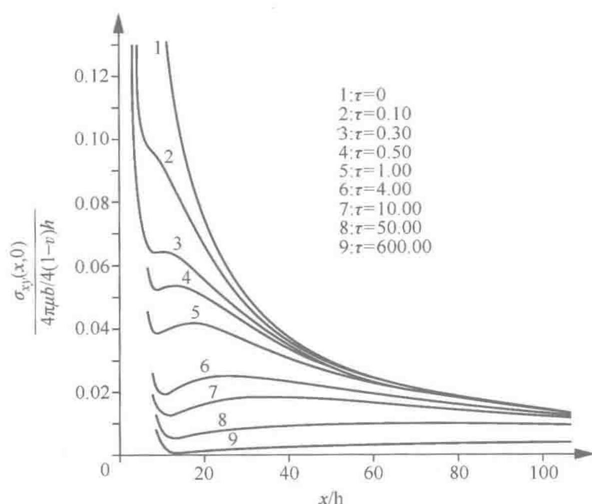


图 2.29 表明不同应力释放时间条件下的剪应力与到晶界的距离 x 的函数关系曲线族（见文中）[NAZ 90]。

本征位错的衬度（强烈变形场的证据）在热处理的作用下消失了。这种衬度的消失可能是位错核心拓宽的结果，也可能是位错进入本征位错列阵之后被分解成了非常小的位错。在两种情况下，相应的动力学都遵循相同类型的方程[LOJ 81]，即

$$t_S = A\frac{KT_S s^3}{\mu\Omega D_0^J\delta}\exp\frac{Q}{RT_S} \tag{2.15}$$

式中，k 是玻尔兹曼常数，R 是理想气体的摩尔常数，μ 是材料剪切模量；Ω 是原子体积；D_0^J是晶间自扩散系数；δ 是晶界宽度（经常取 0.5nm）；A 是依赖于应力释放过程的常数；Q 是晶间扩散激活能；T_S是有效释放温度；s 对应于强烈衬度消失时的位错图像的宽度。衬度消失的时间并不是真实的应力释放时间，而是表示晶界释放应力的能力[SWI 86]。这种应力释放是在一个更高的温度下开始的，而且在周期性晶界内释放速度明显慢于一般晶界，因为在一般晶界内扩散系数更高。对各种晶界内非本征位错的衬度消失时间的系统研究已经使我们能够确定出晶间扩散系数和激活能[SWI 86]。

应力释放还取决于位错的性质以及位错线相对于取向差坐标轴的取向[POU 99,SWI 98]。

2.4.3 晶界应力释放现象的实验研究

晶界应力释放的实验观察基本上能够通过透射电子显微技术实现，可以采

用不同的技术，这取决于对该现象的描述程度，也取决于是否涉及相应的动力学。传统透射电子显微技术（TEM）能够揭示晶界内位错之间的反应，也能够揭示在所描述的给定应力释放阶段晶界和基体之间的位错交换。对实验观察结果所进行的分析能够经常使晶界微观结构演化的原位观察得到完善。高分辨率透射电子显微技术（HRTEM）使我们能够详细了解这些过程，但也只能用于具有简单旋转轴的晶界。此处所介绍的经验可以适用于不同材料的晶界，要么与双晶有关，要么与多晶有关。

通常而言，实际过程要比模型中所描述的内容更为复杂（见2.4.1节），因为晶界经常是非重合的，具有倾斜晶界和扭转晶界的混合特性，而且，位错很少是彼此平行且具有本征位错阵列的。然而，一些应力释放阶段与预测结果保持了很好的一致性。这些应力释放过程在不同晶界之间会发生很大的变化，这就是我们为什么要选择晶界来描述这些应力释放过程，所选择的晶界范围从纯$\Sigma=3$奇异扭转晶界到一般晶界，主要集中于立方体系中以 <110> 轴为旋转轴的$\Sigma=9$和$\Sigma=11$两个近重合晶界。

2.4.3.1　$\Sigma=3\{111\}$ 晶界上的应力释放

已经采用传统显微技术和原位观察技术研究了两种面心立方金属材料的应力释放现象，可知它们的层错能γ具有很大的不同，对于镍而言，$\gamma\approx125\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{m}^{-2}$[POU 99, POU 00]；对于铜而言[COU 03, COU 04]，$\gamma\approx45\mathrm{mJ}\cdot\mathrm{m}^{-2}$[STO 71]。我们以前已经注意到，低层错能会导致不全位错的形成，并且使基体位错进入晶界的过程更为复杂（见2.3.2.2节）。

几个基体位错进入一个$\Sigma=3\{111\}$晶界以及它们与预先存在的晶间位错（无论是否是本征位错）的反应导致了一些复杂位错组态的形成，这些位错组态可以使晶界得到局部强化。因而为了促进与这些位错组态相关的应力的释放，有必要在高温条件下进行一些长时间的热处理。第一个例子就是针对镍中的孪晶界的。图2.30对其相互作用情形给出了照片，并且给予了解释，然后在图2.31中解释了在应力释放期间发生的位错反应顺序。

线段MN通过攀移运动而加长，节点M由于到达薄片的自由表面而发生分离，于是MN与B_2合并，形成一个柏氏矢量等于本征位错A的柏氏矢量的位错。稍后，一个基体位错L进入晶界，并和本征位错A反应，形成一个迅速向晶界的端部运动的滑移位错。最后，经过各种不同的位错合并和抵消反应之后，位错组态被简化为一个单一的非本征位错B_1，该位错与本征位错网络平行，这种情形在合并模型[NAZ 93]中进行了考虑，目前该模型仍是有效的。实际上，残余非本征位错分解为一个固着位错和一个滑移位错，而该滑移位错通过滑移与固着位错发生了分离[POU 99]。

因而，甚至当一个非本征位错与本征位错网络不平行的时候，Nazarov 模

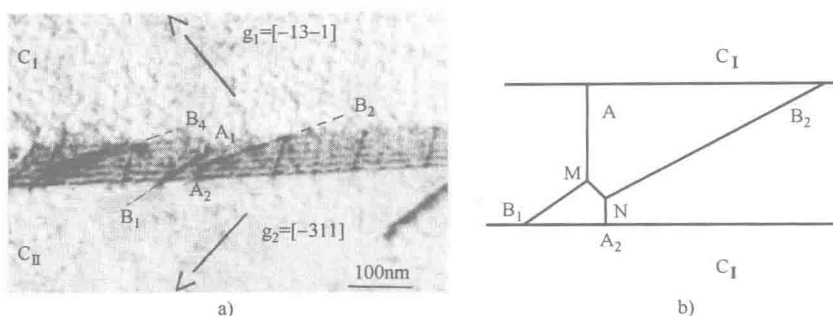


图 2.30 a）镍中一个非常接近 $\Sigma=3\{111\}$（$\Delta\theta=0.09°$）晶界的透射电镜明场像，其中含有一个本征位错网络 A（细线所示）；b）线段 MN 遵循非本征位错 B 和本征位错 A 之间的反应[POU 99]。

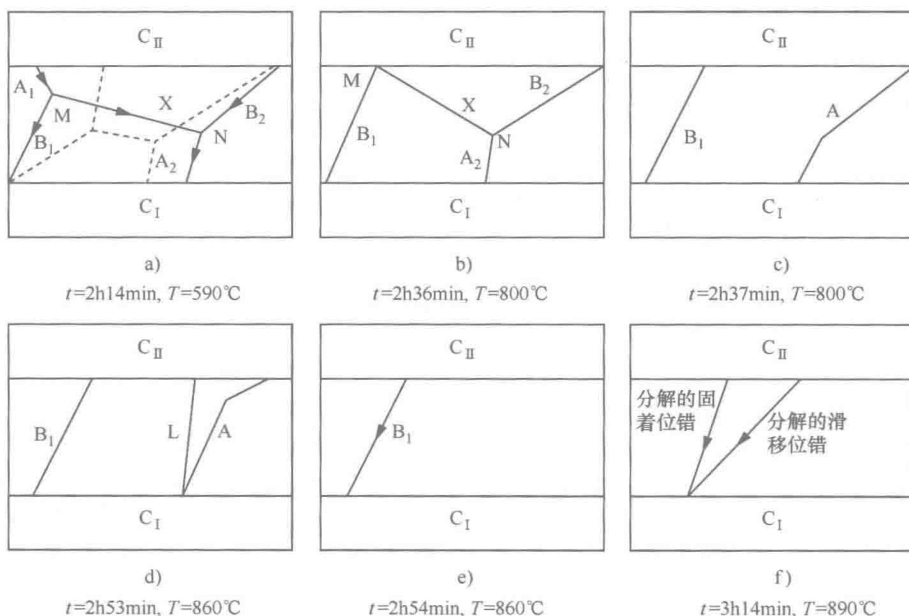


图 2.31 镍中的一个近 $\Sigma=3$ 晶界内的两个交割位错（一个是本征位错，另一个是非本征位错）之间相互作用组态随着热处理时间增加的演化过程。在每个示意图下面给出了原位退火时间和退火温度的变化。

型[NAZ 93]仍是适用的，但这需要前面的整个一系列反应的参与，而这是无法用任何模型预测的。

位错与孪晶界相互作用的第二个例子是针对铜给出的。在一个 $\Sigma=3$ 晶界内形成的一个复杂位错组态在退火作用下发生的演化如图 2.32 所示。

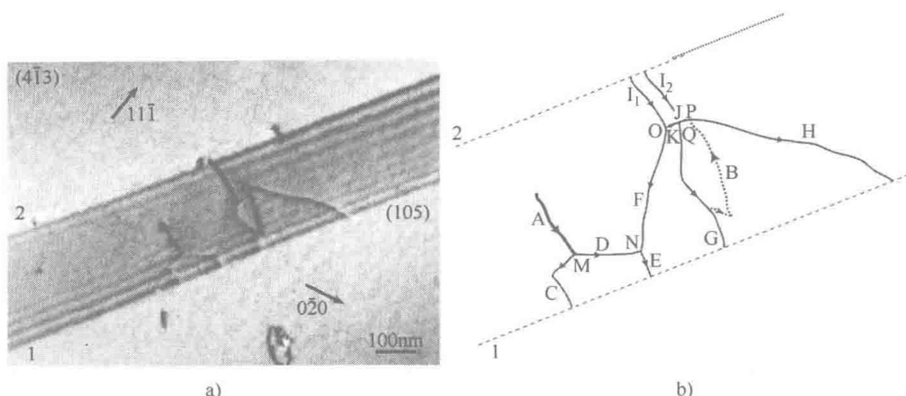


图 2.32　a）铜中一个近$\Sigma=3\{111\}$晶界的透射电镜明场像，包含一个由非本征滑移位错 C、D、E、F（F 不在衬度之内）**、G 和 H 构成的复杂组态；b）对图 a 中现象进行解释的示意图，两个基体位错 A 和 B**（具有起伏衬度）**已经被分解，并且已经与晶界内现存位错发生反应，从而形成了该种组态**（见文中）[COU 05]。

从原位 TEM 研究结果中提取出来的三个示意图概括了这一演化过程（见图 2.33）。孤立的位错 F′和 D′都是滑移位错，它们在接近 $0.5T_F$的温度下在晶界内向节点 P 运动（见图 2.33b），通过伴随大量位错反应的节点运动，它们设法克服了障碍。于是晶界状态似乎不那么紊乱了（见图 2.33c），这表明应力释放在进行中。对于所有位错反应的详细分析可以在参考文献[COU 05b]中找到。

然而，即使在接近 $0.75T_F$的温度下保持很长一段时间后，$\Sigma=3\{111\}$ 晶界仍然不能达到新的平衡状态。应力释放仍然是不完全的，并且不会导致形成新的周期位错网络。这种位错重组的困难归因于晶间扩散系数相对较低，其接近于体积扩散系数。于是，可以通过晶体内部的位错发射来协调非本征位错，但这一过程需要一个很高的局部约束程度。

在所有情况下，尽管存在有利的位错传播几何因素，但孪晶界仍构成了变形的极为有效的障碍[POL 98]，它们被认为是多晶体显微组织的“硬性成分”。

然而，这种“硬”特性似乎却无法抗拒晶粒尺寸的剧烈减小。在一个室温条件下遭受 40% 压缩变形的超细晶（晶粒尺寸约为 150nm）多晶铜中，一个$\Sigma=3\{111\}$ 孪晶界相对于初始显微组织而言，晶间位错数量大幅度增加。然而，与具有正常晶粒尺寸的多晶铜相反，这些位错并没有表现出长程应力场，而是重组成接近于周期性的网络（见图 2.34）[SEN 07]。它们的数量和间距能够完好地形成一个 5°角的重合偏差，因而它们具有本征位错的特性。这种结果只能通过短程扩散来理解，但这在大晶粒的铜中并不会发生，而且可能伴随着一个“管道扩散”机制。

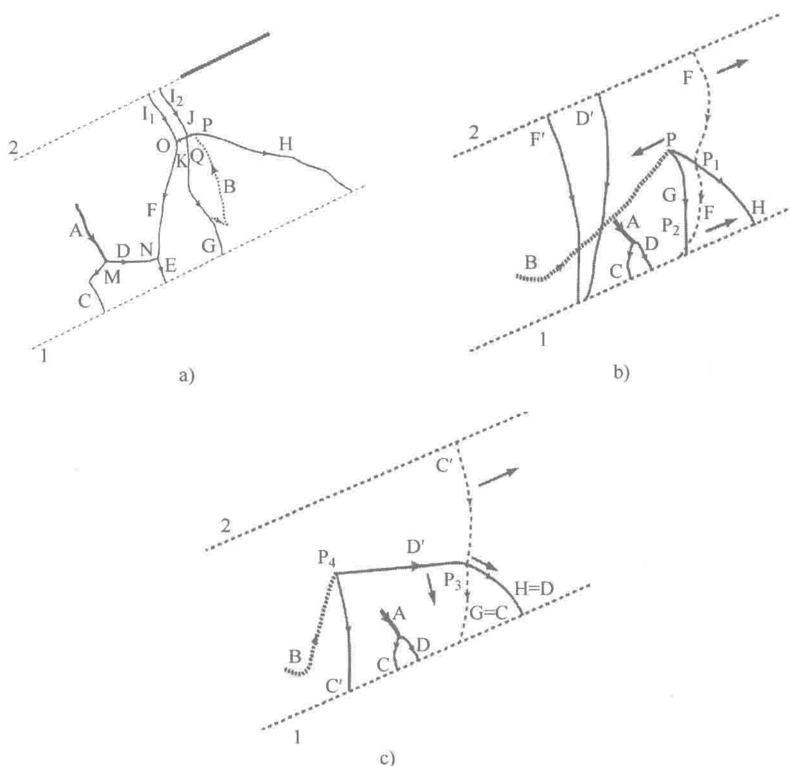


图 2.33　图 2.32 中的位错组态在退火条件下的演化过程：a）在 $0.5T_F$ 温度下退火大约一个小时后，其他两个滑移晶间位错 F′和 D′接近该位错组态；b）这些位错和该位错组态相互作用，由于节点的运动而克服了该组态；c）已经克服该组态之后，F′和 D′被合并生成一个位错 C′，然后位错 B 和 C′合并生成一个位错 D′，晶界似乎不如图 a 中那么紊乱了[COU 05b]。

2.4.3.2　∑ =9 晶界中的应力释放

在这一节，我们将针对不同材料的∑ =9 晶界，从两种不同的尺度介绍一些研究结果。传统显微分析技术和原位显微分析技术可以间接（从衬度分析的角度）揭示铜晶界中发生的相关现象。采用高分辨率透射电子显微技术（HRTEM）从原子尺度详细研究了硅中的∑ =9 晶界中的应力释放过程。

已经有学者针对硅中的一个∑ =9{122} 晶界采用高分辨率透射电子显微技术（HRTEM）观察到了遵循 Nazarov 模型[NAZ 93]的应力释放演化模式（见图 2.35）[THI 90]。在 1120K 变形 1.7% 之后，晶界呈现出了与图 2.26b 类似的位错非周期性分布。正如开始所介绍的一样[ELK 88]，分解的滑移位错向晶界的端部运动。在 1470K 变形 1.5% 立即就可以激起非本征位错的重组，而这些非本征位错

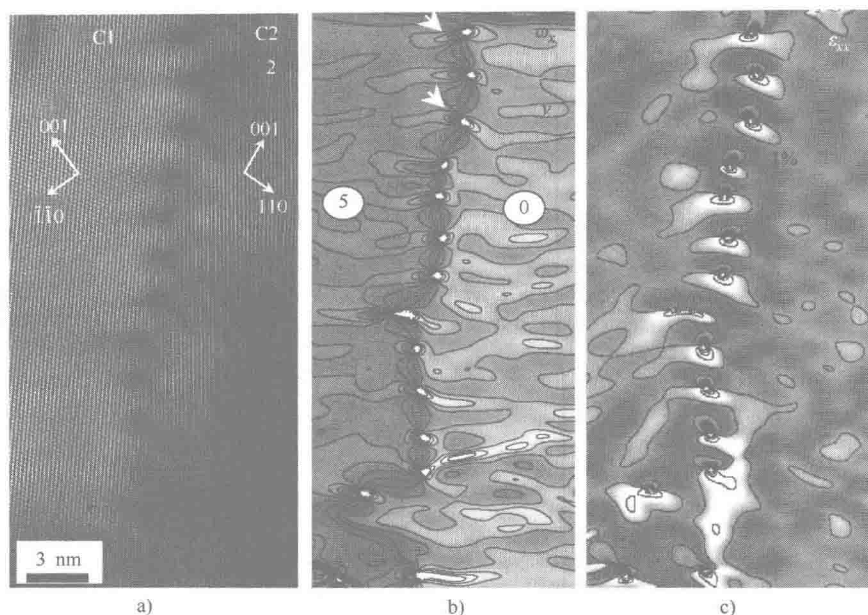


图2.34 a）遭受40%压缩变形的超细晶铜中一个孪晶界的高分辨率透射电镜（HR-TEM）图像，大量位错（暗场衬度）呈半周期性排列；b)，c）转角 ω_x 和局部应力 ε_{xx} 都是使用源于图a）中的高分辨率透射电镜图像的几何相分析确定的[HYT 98]。不同的轮廓线表示相对于位错缺陷核心转角以0.5°递减，应力以0.5%递减，变化范围为 -2.5°(-2.5%)～+2.5°(2.5%)。

对形成一个偏离了Σ=9重合晶界的周期位错网络是必要的。这与动态再结晶现象是相似的。在本例中，可以将经验结果直接与模型进行比较，这种情况是很少见的，因为所用模型必须严格满足纯倾斜晶界而且固着非本征位错都与本征位错平行的条件。

在一个Σ=9的近重合晶界中，当一个非本征位错相对于本征位错网络成某一角度时（见图2.36a)，一定会发生一些复杂的反应，以保证该模型对全部位错平行性的要求能够实现。这些反应的详细内容并没有在此处给出，值得注意的是，它们是在相对较低的温度下（$0.2T_F$）通过一个不连续过程发生的，从而产生了一个准平衡晶界状态（见图2.36b）[POU 98, POU 99, PRI 04]。

2.4.3.3 具有不同平面的Σ=11晶界中的应力释放

已经有学者针对镍中两类Σ=11扭转晶界对非本征位错的相关行为进行了研究，这两种晶界一个是具有对称{311}平面的奇异晶界，另一个是近Σ=11{332}一般晶界（该晶界具有不对称的平面)。

1. 奇异Σ=11{311} 晶界中的应力释放

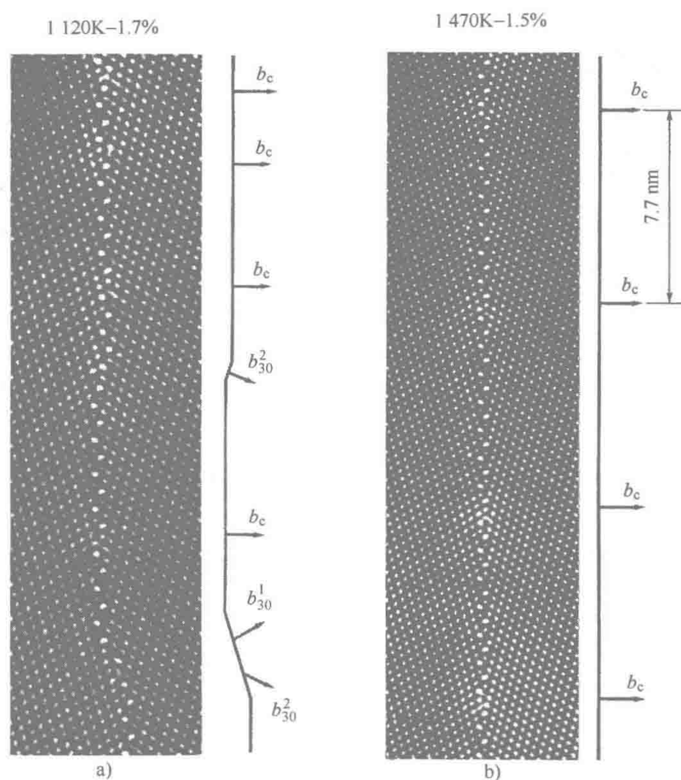


图 2.35　硅双晶中一个∑ =9 倾斜晶界应力释放的高分辨率透射电镜（HRTEM）**观察：a）在 1120K 压缩之后，具有不同的 DSC 点阵柏氏矢量的非本征位错的不均匀分布表明该应力释放是不完全的；b）在 1470K 压缩后，应力释放是完全的，已经成为本征位错的刃型位错具有周期性组态**（新的平衡晶界接近于∑ =9）[THI 90]。

图 2.37 给出了采用原位电子显微技术在∑ =11{311} 晶界中观察到的位错反应情况，同时也给出了解释这些位错反应情况的示意图。一个基体位错与晶界相交时所得组态的演化可以通过将非本征位错 D 分解成两个位错 D'_1 和 D''_1 来加以解释，两个位错都与本征位错发生反应。在 250°退火 40min 所获得的相互作用的位错（如 *NM′*）在照片 b 中是可见的。后续的退火会导致一个蜂窝状网络的形成（如图 c 和相应的示意图所示）。将晶界在 0.4T_F温度下保持 1h，它会呈现出一个准周期位错网络，这表明晶界几乎处于一种平衡状态[POU 99]。虽然它需要热激活，但是奇异∑ =11{311} 晶界的应力释放要比∑ =3{111} 共格孪晶界容易得多。

2. ∑ =11{332} 一般晶界中的应力释放

具有一个随机平面的非对称晶界不含有任何本征位错，但它会展现出两个

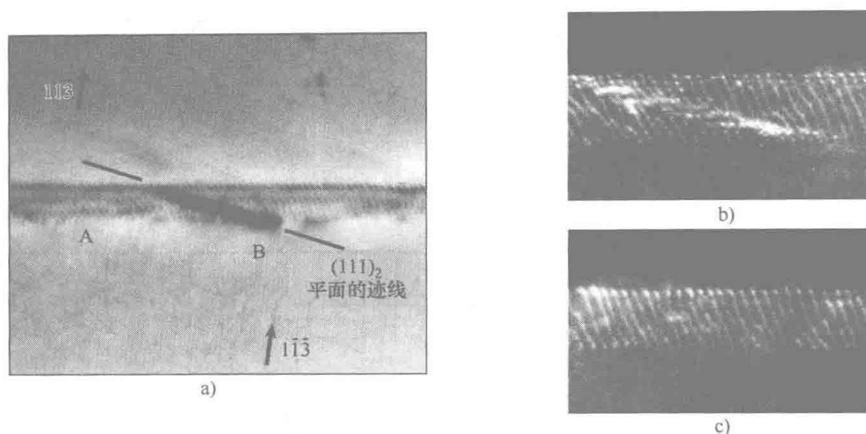


图 2.36 a）铜中近∑=9 晶界上一个非本征位错 B 穿过一个本征位错网络 A 的透射电镜（TEM）明场像；b）表明非本征位错与本征位错反应的暗场像；c）在 0.2T_F温度下保持两天后，位错 B 的衬度已经消失，在晶界处重新建立了一个伪周期位错网络[PRI 04]。

非本征位错族，其在一个相对较低的温度（0.2T_F）下退火较短的时间，位错衬度会增加，然后随之消失（见图 2.38）。根据更多的定量分析可知，应力释放时间会随着位错线的取向而变化（见 2.4.2 节）。

采用透射电子显微技术所进行的研究揭示了晶界平面对应力释放过程以及晶间应力释放动力学的根本意义。晶界平面影响着晶界结构，对于∑=11{311}的情况而言，晶界具有周期性结构，对于∑=11{332} 的情况而言，晶界具有非周期性结构。周期性就是控制应力释放过程的准则，一方面它意味着位错分解产物是不连续的，另一方面它意味着位错核心的连续拓宽。相关动力学则存在很大的不同，在连续情况下其更为迅速。这一结果与式（2.15）中常数 A 具有不同值的情况相一致，其是那些以晶界的扩散性为基础的情况[SWI 86]。

2.4.3.4 一般晶界中的应力释放

采用透射电子显微技术对变形进行原位研究能够追踪铜中几个位错在一般晶界上塞积的情况（见图 2.39a）。该晶界从一定意义上而言确实是一般晶界，它没有任何简单重合，而且拥有一个随机平面。任何位错的进入都没有使晶界的图像发生改变（见图 2.39b、c），与位错应力场相关联的衬度似乎是自发分散在整个晶界上的。这种瞬间反应不可能与扩散机制有关，但可以将应力释放解释为弹性变形波的传播[SOL 95]。

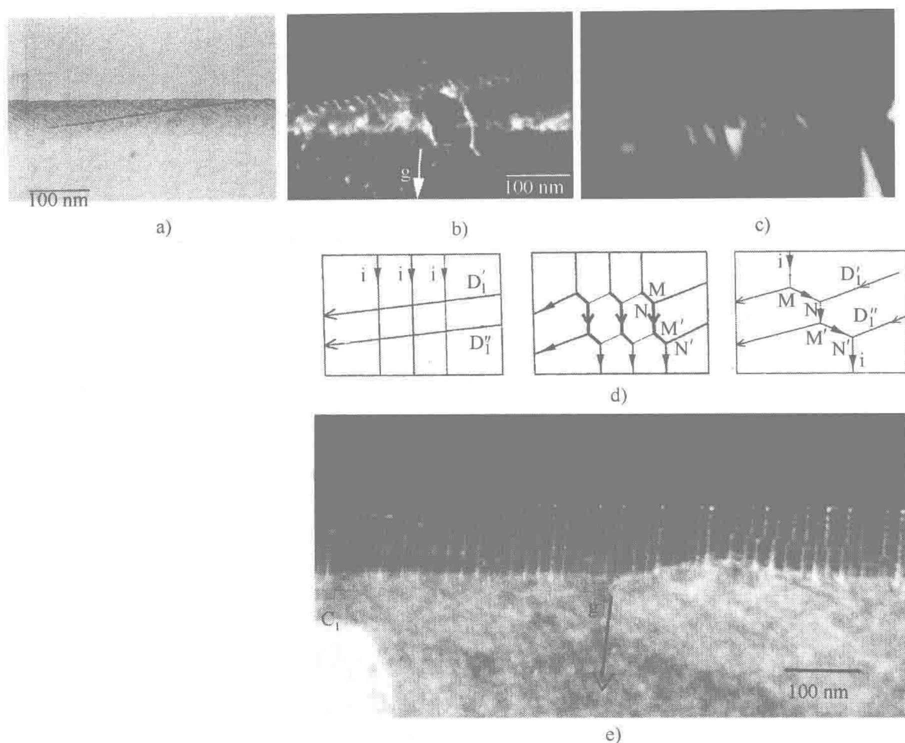


图 2.37　**a）表明镍中一个长非本征位错穿过∑ =11{311} 晶界中的一个本征位错网络的透射电镜照片；b）位错组态在 250°热处理 40min 条件下发生变化的透射电镜暗场像；c）位错组态发生后续变化后形成蜂窝网络结构；d）对位错组态变化的解释说明图；e）将晶界在 0.4T_F温度下保持 1h 后，获得一个准周期位错网络，表明处于一个应力释放的高级状态。**

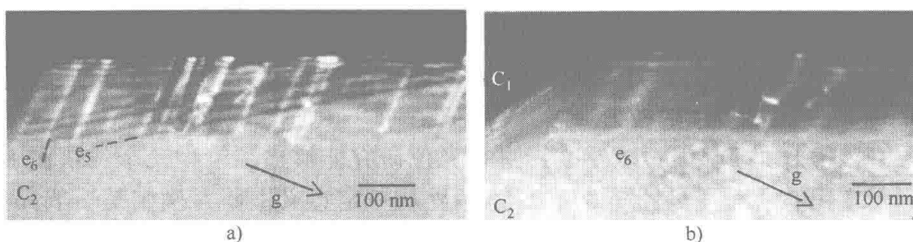


图 2.38　**a）镍中一个∑ =11{332} 晶界内存在的两个非本征位错族（e_5和 e_6）；b）在 0.2T_F温度下保温 15min 后，e_5位错不再可见，e_6位错的衬度增强了，这提供了应力释放不完全的证据[POU 99]。**

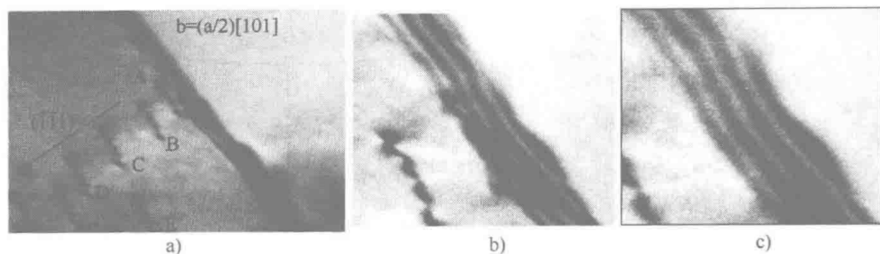


图 2.39 a）多晶铜中的一般晶界上的位错塞积；b）一个前导位错在室温（$0.2T_F$）条件下进入晶界；c）使用透射电镜（TEM）原位观察到的位错衬度瞬间消失[PRI 06]。

2.4.4 结论

实验观察结果清楚地表明，应力释放过程在呈现周期结构的晶界内是不连续的，其过程包括基体位错在晶界内的分解、与晶界内本征位错或已经存在的非本征位错发生反应以及重新组合成一个新的本征位错网络（该本征位错网络很可能是更高级的，这取决于晶界周期性程度和热激活程度）。与之相反，对于不呈现周期性的晶界，应力释放过程是连续的，表现为在相对较低的温度下和相对较短的时间内位错衬度的拓宽，甚至瞬间发生应力释放。这些实验观察结果与所提出的两类模型是一致的（见 2.4.1 节），即合并模型[NAZ 93]和去局域化模型[LOJ 77]。

如果我们考虑了位错在晶界平面内运动过程中的晶界能波动，则很容易解释周期性晶界和非周期性晶界之间的这些行为差异。图 2.40 说明了我们的结论，即晶界的核心控制了应力释放过程。

就应力释放动力学而言，非周期性晶界中的应力释放速度明显要快得多，而面心立方结构材料的$\Sigma=3\{111\}$共格孪晶界的应力释放速度似乎尤为缓慢。然而，当晶粒尺寸接近纳米尺度时，具有正常晶粒尺寸的材料中真实存在的行为方式似乎要折中考虑。例如，在小晶粒尺寸的铜多晶体中，一个$\Sigma=3\{111\}$晶界中通过变形诱发的位错似乎在室温下能够快速重新组合。

基于这些应力释放过程及其动力学的差异，下面将详细介绍影响材料变形的两类应力释放行为。

总而言之，已经有学者将应力释放模型与采用透射电子显微技术（TEM）实际观察到的现象进行了比较，其中结合了各种实验技术及观察尺度，涉及传统透射电子显微技术、弱束透射电子显微技术、原位透射电子显微技术和高分辨率透射电子显微技术。以界面能为基础的晶界（奇异晶界、邻位晶界和一般晶界）之间的差异已经表明其不能充分区别相应的运行机制，似乎只有晶界的

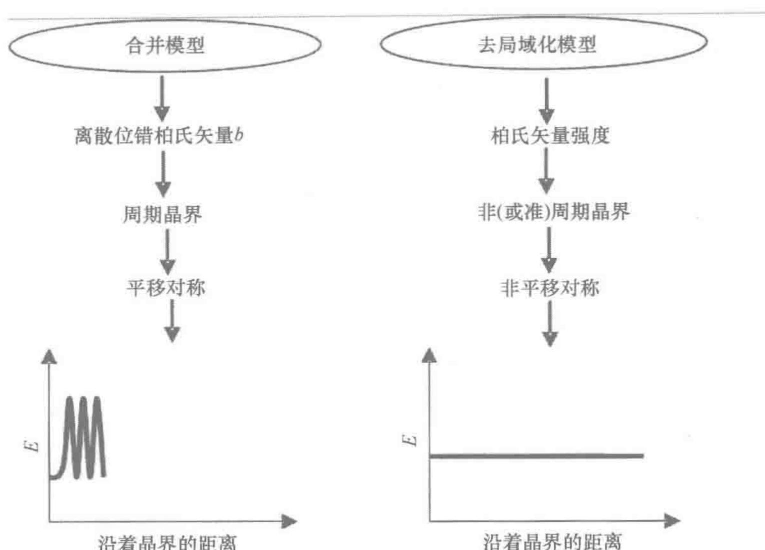


图 2.40 解释周期性晶界和非周期性晶界之间行为差异的示意图，参考了两个应力释放模型，即合并模型和去局域化模型。

周期性程度能够在位错与晶界之间的反应以及晶间应力释放过程和晶间应力释放动力学中产生影响。

2.5 材料的基本界面机制与力学行为之间的关系

根据前面结论，我们试图在一定程度上理解晶界的基本变形机制，以便能够进一步获取整个材料变形的知识。

根据基体位错进入晶界的过程以及其所引起的晶间应力的释放过程，可以将晶界分为两类，即根据它们对变形的响应分为“硬”晶界和“软”晶界。对于面心立方（FCC）结构材料（金属和半导体）$\Sigma=3\{111\}$ 孪晶界来说，位错的进入与协调都很困难，需要很高的温度和很长的退火时间，因而属于“硬”晶界的类别。属于这类“硬”晶界的还有 $\Sigma=11\{311\}$ 奇异晶界以及半导体的 $\Sigma=9\{221\}$ 晶界。另一种所谓的“软”晶界就是晶体位错的有效吸收源，与“硬”晶界相比，晶体位错在该晶界上更容易被容纳。这种二元分类法对于正常晶粒尺寸的材料是有效的，从理论上而言，其可以概括为三种类型的晶界（例如硬晶界、软晶界和混合晶界），已经在不同条件下的显微组织变化模拟中进行了尝试[NIC 91]。然而，在第一种方法中，区分为两种晶界似乎已经足够了。对晶界行为的双重性已经基于它们的扩散性能给予了考虑，有序晶界很少具有高的

扩散系数，因而不能快速释放应力，所以是“更硬的”晶界[GRA 85]［见式(2.15)］。上面所介绍的研究结果（见 2.3 节和 2.4 节）能够真正地区分硬晶界和软晶界之间的差异。

晶界之间的差异已经在 Hall-Petch 定律（$\sigma_Y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$）的实验研究中使用了（见第 3 章）。对于一个给定的晶粒尺寸，参数 σ_0 和 k 不仅取决于材料的溶质浓度（见第 3 章的讨论），而且取决于构成多晶体的晶界结构[GRA 85, WYR 86]。根据重合晶界与一般晶界的比例，考虑了两组铝多晶体，一组是每种晶界类型各占 50%，该组为 G 组，另一组是所谓的“特殊”晶界大约占 74%，该组为 S 组。图 2.41 给出了两组材料（G 组和 S 组）的 σ_0 和 k 随着温度的变化。尤其值

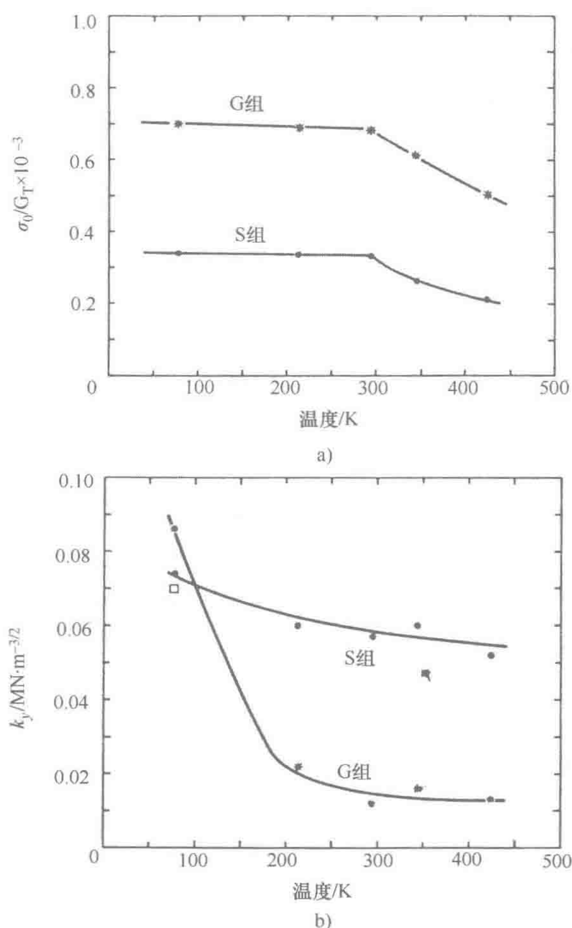


图 2.41　两组铝合金多晶体中（G 组和 S 组）（重合晶界分别占 50% 和 74%）的 Hall-Petch 定律参数（$\sigma_0(a)$ 和 k(b)）随着温度的变化[WYR 86]。

得注意的是，当多晶体内含有更多的重合晶界时，室温下的参数 k 值明显更高。虽然在该研究中所采用的专业概念还存有争议（见第 1 章），但无可争议的是材料的响应明显取决于其晶界网络的结构。

最近，已经有学者对面心立方结构多晶体遭受低温塑性变形的行为进行了模拟，模拟过程中考虑了它们晶界行为的差异，即在位错滑移传播过程中的一些“理想障碍”晶界与“可穿透”晶界是对立的[ALD 04]。根据这两种类型晶界的相关百分比，它们在拉伸试验期间的力学响应是不同的。尤其重要的是，Hall-Petch 系数（此处用 K_{HP}表示）会表现出完全不同的值（见图 2.42）。然而，在该研究中，无法对每种类型的晶界所涉及的相关过程给出精确的描述。

更为普遍的是，如果我们排除纳米结构材料，则理解晶界中行为差异所带来的明显问题是：我们怎样使用这些知识来更好地理解甚至更好地控制一个多晶体的性能呢？即使整体从来不是它的部分之和，我们仍希望能够整合个体行为的数据以便能够得出一个总体结论。这就是在 1984 年的《晶界设计》中所提出的一个概念目标[WAT 84]，该书是在《界面工程》的基础上推广得到的。

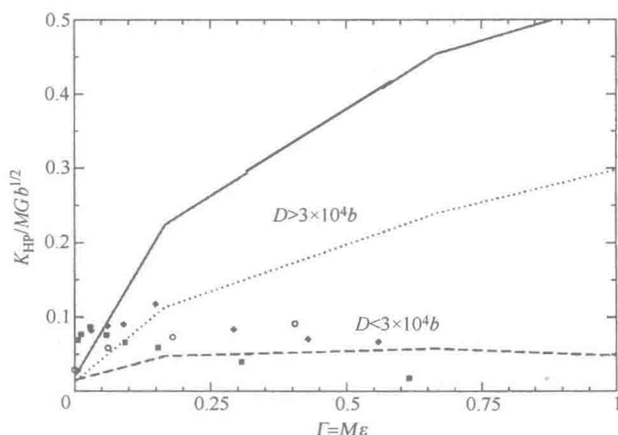


图 2.42 系数 K_{HP}的计算值，其作为不同晶界类型材料变形的函数（理想障碍晶界用普通直线表示，可穿透晶界用虚线表示）。**数据点对应于不同的研究者针对金属铝**（纯度为 99.99%）**在 77K 拉伸时获得的实验结果。系数 K 和变形已经通过一个取向因子 $M=1.5$ 进行了归一化处理[ALD 04]。**

虽然这种方法的根本目的是要详细描述一个多晶体内的晶界网络，以便理解其相关行为，但这种方法仍处于初期阶段。为了在这个方向上取得更大的进展，许多问题仍待解决，这里只是将这些问题提出来，而且并不局限于下面这些问题（为了获得更多信息，参见[PRI 06]的第 3 部分）。

（1）晶界网络中的被约束晶界的行为是什么？直到目前为止，我们已经考

虑了两种极端情况下的自由晶界（理论上的无限晶界或一个双晶中的晶界）。这一问题到目前为止还没有答案，但它与下面的问题是密切相关的。

（2）晶界的一个三叉点（或者甚至是一个四叉点）如何描述呢？其行为又如何分析呢？解决这一问题的一些方法已经在参考文献［PRI 06］的一章中进行了描述。

（3）从整体（总体晶界织构）或空间（局部晶界织构）角度来说，材料中晶界分布及三叉晶界特性是什么呢？随着扫描电子显微技术的EBSD技术和OIM技术的发展，这当然是最近几年来人们最为关注的问题。然而，仍有几个问题需要澄清，主要是关于晶界的分类和晶界分布的概念。大量的介观尺度的研究只考虑了取向差和/或重合指数，却忽视了晶界平面，而我们仍正确地坚持如果没有任何平面，就将不会有界面，平面控制界面的性能。最近借助于扫描电子显微镜，采用多晶体的连续剖分法，我们已经能够确定晶界平面的分布。然而对于取向差分布和晶界平面分布之间关系的描述，仍需要一些改进。

此外，对于具有相似特性的晶界（总体织构）（甚至包括晶界平面）的百分比的估算不足以解释一个材料对所有激励的响应。就塑性而言，我们已经注意到能够区分软晶界和硬晶界。众所周知，对于一个给定百分比的硬晶界来说，无论晶界是随机分布还是在多晶体的一个有限区域上的集中分布，都不会导致与变形后的材料具有相同的响应。晶界的空间分布（或局部晶界织构）似乎在改进整体多晶材料的性能方面更为合适。然而，即使目前能够详细描述实验室制备的多晶体（该多晶体只包含有限数量的晶界）中的晶界网络（包括晶界平面），但还无法在工程上使用的材料中实现。可以考虑的一种方法是渗透法，如给定类型晶界的临界百分比可能会导致产生“连续裂纹路径”。也许那是一条通向界面工程的探索之路。

2.6 参考文献

[ALD 04] ALDAZABAL J., GIL SEVILLANO J., *Materials Science and Engineering A*, 365, p. 186-190, 2004.

[BAI 87] BAILLIN X., PELISSIER J., BACMANN J.J., JACQUES A., GEORGE A., *Philosophical Magazine A*, 55(2), p. 143-164, 1987.

[BAI 90] BAILLIN X., PELISSIER J., JACQUES A., GEORGE A., *Philosophical Magazine A*, 61(2), 1990, p. 329-362.

[BAR 74] BARNETT D.M., LOTHE J., *Journal of Physics*, F4, p. 1618-1635, 1974.

[BEL 83] BELOV A.Y., CHAMROV V.A., INDENBOM V.L., LOTHE J., *Physica Status Solidi (b)*, 119, 1983, p. 565-578.

[BIL 55] BILBY B.A., Report on the Conference on defects in Crystalline Solids, The Physical Society, London, p. 123-133, 1955.

[BOL 72] BOLLMANN W., MICHAUT B., SAINFORT G., *Physica Status Solidi (a)*, 13(2), p. 637-649, 1972.

[BOL 81] BOLLMANN W., SILVESTRE G., BACMANN J.J., *Philosophical Magazine A*, 43(1), p. 201-212, 1981.

[CHE 08] CHENG Y., MROVEC M., GUMBSCH P., *Philosophical Magazine*, 88(4), p. 547-560, 2008.

[CON 87] CONDAT M., KIRCHNER H.O.K., *Physica Status Solidi (b)*, 144, p. 137-143, 1987.

[COU 03] COUZINIE J.P., DECAMPS B., PRIESTER L., *Philosophical Magazine Letters*, 83, p. 721-731, 2003.

[COU 04] COUZINIE J.P., DECAMPS B., PRIESTER L., *Zeitschrift für Metallkunde*, 95, p. 223-225, 2004.

[COU 05a] COUZINIE J.P., DECAMPS B., PRIESTER L., *International Journal of Plasticity*, 21, p. 759-775, 2005.

[COU 05b] COUZINIE J.P., DECAMPS B., BOULANGER L., PRIESTER L., *Materials Science and Engineering A*, 400-401, p. 264-267, 2005.

[DAR 78] DARBY T.P., SCHINDLER R., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine A*, 37(2), p. 245-256, 1978.

[DEK 02] DE KONING M., MILLER R., BULATOV V.V., ABRAHAM F.F., *Philosophical Magazine A*, 82(13), p. 2511-2527, 2002.

[DEK 03] DE KONING M., KURTZ R.J., BULATOV V.V., HENAGER C.H., HOAGLAND R.G., CAI W., NOMURA M., "Workshop on Modeling and Experimental Validation" (Les Diableret, Switzerland, 2002), *Journal of Nuclear Materials*, 323(2-3), p. 281-289, 2003.

[DEW 07a] DEWALD M.P., CURTIN W.A., *Philosophical Magazine*, 87, p. 4615-4641, 2007.

[DEW 07b] DEWALD M.P., CURTIN W.A., "IUTAM Symposium on Plasticity at the Micron Scale, Tech. Univ. Denmark Lyngby, Denmark, 2006", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(1), p. S193-S215, 2007.

[DIN 79] DINGLEY D.J., POND R.C., *Acta Metallurgica*, 27(4), p. 667-682, 1979.

[ELK 88] ELKAJBAJI M., THIBAULT-DESSEAUX J., *Philosophical Magazine A*, 58, p. 325-345, 1988.

[FOR 81] FORWOOD C.T., CLAREBROUGH L.M., *Philosophical Magazine A*, 44(1), p. 31-41, 1981.

[FRA 50] FRANK F.C., *Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids*, Office of Naval Research, Pittsburgh, Pennsylvania, United States, p. 150-154, 1950.

[GEM 02] GEMPERLOVA J., JACQUES A., GEMPERLE A., VYSTAVEL T., ZARUBOVA N., JANECEK M., *Materials Science and Engineering A*, A324(1-2), p. 183-189, 2002.

[GEM 04] GEMPERLOVA J., POLCAROVA M., GEMPERLE A., ZARUBOVA N., *Journal of Alloys and Compounds*, 378(1-2), p. 97-101, 2004.

[GRA 85] GRABSKI M.W., *Journal de Physique*, 46, C4, p. 567-579, 1985.

[HIR 68] HIRTH J.P., LOTHE J., *Theory of Dislocations*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1982.

[HYT 98] HYTCH M.J., SNOECK E., KILAAS R., *Ultramicroscopy*, 74, p. 131-146, 1998.

[ISH 85] ISHIDA Y., MORI M., *Journal de Physique*, 46, C4, p. 465-474, 1985.

[JAC 87] JACQUES A., GEORGE A., BAILLIN X., BACMANN J.J., *Philosophical Magazine A*, 55 (2), p. 165-181, 1987.

[JAC 90] JACQUES A., MICHAUD H.M., BAILLIN X., GEORGE A., *Colloque de Physique*, 51 (C1), p. 531-536, 1990.

[JIN 06] JIN Z.H., GUMBSCH P., MA E., ALBE K., LU K., HAHN H., GLEITER H., *Scripta Materialia*, 54, p. 1163-1168, 2006.

[JIN 08] JIN Z.H., GUMBSCH P., ALBE K., MA E., LU K., GLEITER H., HAHN H, *Acta Materialia*, 56, p. 1126-1135, 2008.

[KAS 01] KASHIHARA K., INOKO F., *Acta Materialia*, 49(15), p. 3051-3061, 2001.

[KHA 90] KHALFALLAH O., CONDAT M., PRIESTER L., KIRCHNER H.O.K., *Philosophical Magazine A*, 61, p. 291-304, 1990.

[KHA 93] KHALFALLAH O., CONDAT M., PRIESTER L., *Philosophical Magazine A*, 67, p. 231-250, 1993.

[KIN 80] KING A.H., SMITH D.A., *Acta Crystallographica A*, 36, p. 335-343, 1980.

[KIN 84] KING A.H., CHEN F.R., *Materials Science and Engineering*, 66(2), p. 227-237, 1984.

[KOR 81] KORNER A., KARNTHALER H.P., *Physica Status Solidi A*, 68(1), p. 19-28, 1981.

[KOR 87] KORNER A., MARTINEZ HERNANDEZ M., GEORGE A., KIRCHNER H.O.K., *Philosophical Magazine Letters*, 55(3), p. 105-108, 1987.

[KUR 86] KURZYDLOWSKI K.J., ZIELINSKI W., WYRZYKOWSKI J., *Materials Science and Technology*, 2(4), p. 420-421, 1986.

[LAG 01] LAGOW B.W., ROBERTSON I.M., JOUIAD M., LASSILA D.H., LEE T.C., BIRNBAUM H.K., “International Conference on the Fundamentals of Plastic Deformation, Gaithersburg, United States, 2000”, *Materials Science and Engineering A*, 309, p. 445-450, 2001.

[LAR 83] LARTIGUE S., PRIESTER L., *Acta Metallurgica*, 31(11), p. 1809-1819, 1983.

[LAY 94] LAY S., NOUET G., *Philosophical Magazine A*, 70(6), p. 1027-1044, 1994.

[LEE 90] LEE T.C., ROBERTSON I.M., BIRNBAUM H.K., *Philosophical Magazine*, 62(1), p. 131-153, 1990.

[LI 70] LI J.C.M., CHOU Y.T., *Metallurgical Transactions*, 1(5), p. 1145-1159, 1970.

[LIV 57] LIVINGSTON J.D., CHALMERS B., *Acta Metallurgica*, 5, p. 322-327, 1957.

[LIU 85] LIU J.S., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine A*, 52(5), p. 713-720, 1985.

[LOJ 77] LOJKOWSKI W., KIRCHNER H.O.K., GRABSKI M.W., *Scripta Metallurgica*, 11, p. 1127-1129, 1977.

[LOJ 81] LOJKOWSKI W., GRABSKI M.W., “Deformation of polycrystals: mechanisms and microstructures”, in HANSEN N., HORSWELL A., LEFFERS T., LILHOLT H. (eds), *Scripta Metallurgica*, Riso Nat. Lab., Rosklide, p. 329-334, 1981.

[MAR 87] MARTINEZ HERNANDEZ M., KIRCHNER H.O.K., KORNER A., GEORGE A., MICHEL J.P., *Philosophical Magazine A*, 56(5), p. 641-658, 1987.

[MIC 93a] MICHAUD H.M., BAILLIN X., PELISSIER J., PUTAUX J.L., THIBAULT J., *Microscopy, Microanalysis, Microstructures*, 4(2-3), p. 221-237, 1993.

[MIC 93b] MICHAUD H.M., BAILLIN X., JACQUES A., BENHORMA H.A., GEORGE A., *Materials Science Forum*, 126-128, p. 491-498, 1993.

[NAZ 90] NAZAROV A.A., ROMANOV A.E., VALIEV R.Z., *Scripta Metallurgica.*, 24, p. 1929-1934, 1990.

[NAZ 93] NAZAROV A.A., ROMANOV A.E., VALIEV R.Z., *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, p. 1033-1040, 1993.

[NAZ 94] NAZAROV A.A., *Philosophical Magazine A*, 69, p. 327-340, 1994.

[NIC 91] NICHOLS C.S., COOK R.F., CLARKE D.R., SMITH D.A., *Acta Metallurgica et Materialia*, 39, I-1657-1665, II-1667-1675, 1991.

[PES 91] PESTMAN B.J., DE HOSSON J.T.M., VITEK V., SCHAPINK F.W., *Philosophical Magazine A*, 64(4), p. 951-969, 1991.

[POL 98] POLCAROVA M., GEMPERLOVA J., BRADLER J., JACQUES A., GEORGE A., PRIESTER L., *Philosophical Magazine A*, 78, p. 105-130, 1998.

[PON 77a] POND R.C., VITEK V., *Proceedings of the Royal Society of London A*, 357 (1691), p. 453-470, 1977.

[PON 77b] POND R.C., SMITH D.A., *Philosophical Magazine*, 36(2), p. 353-366, 1977.

[POU 97] POULAT S., Etude en microscopie électronique en transmission des processus d'accommodation des dislocations extrinsèques dans des joints de grains de nickel, PhD Thesis, University of Paris XI, Orsay, 1997.

[POU 98] POULAT S., DÉCAMPS B., PRIESTER L., *Philosophical Magazine A*, 77, p. 1381-1397, 1998.

[POU 99] POULAT S., DÉCAMPS B., PRIESTER L., *Philosophical Magazine A*, 79, p. 2655- 2680, 1999.

[POU 00] POULAT S., THIBAULT J., PRIESTER L., *Interface Science*, 8, p. 5-15, 2000.

[PRI 94] PRIESTER L., KHALFALLAH O., *Philosophical Magazine A*, 69, p. 471-484, 1994.

[PRI 98] PRIESTER L., THIBAULT J., PONTIKIS V., *Solid State Phenomena*, 59-60, p. 1-50, 1998.

[PRI 01] PRIESTER L., *Materials Science and Engineering A*, 309-310, p. 430-439, 2001.

[PRI 04] PRIESTER L., COUZINIE J.P., DECAMPS B., THIBAULT J., "Evolution of deformation micrsostructures in 3D", *Proc. 25th Risø International Symp. on Material Science*, p. 79-96, Roskilde, Denmark, 2004.

[PRI 06] PRIESTER L., *Les joints de grains – De la Théorie à l'Ingénierie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.

[PUM 71] PUMPHREY P.H., BOWKETT K.M., *Philosophical Magazine*, 24(188), p. 225-230, 1971.

[PUM 74] PUMPHREY P.H., GLEITER H., *Philosophical Magazine*, 30(3), p. 593-602, 1974.

[PUT 91] PUTAUX J.L., Evolution structurale du joint de grains $\Sigma = 9$ (122) déformé, dans le silicium. Etude par microscopie électronique à haute résolution, PhD Thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, 1991.

[SAA 93] SAADA G., BOUCHAUD E., *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, p. 2173-2178, 1993.

[SAG 95] SAGALOWICZ L., CLARK W.A.T., *Philosophical Magazine A*, 72(3), p. 561-577, 1995.

[SCH 71] SCHOBER T., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine*, 24(187), p. 165-180, 1971.

[SCH 54] SCHOECK G., SEEGER A., Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, p. 340-346, 1954.

[SEN 07] SENNOUR M., LARTIGUE-KORINEK S., CHAMPION Y., HYTCH M.J., *Philosophical Magazine*, 87, p. 1465-1486, 2007.

[SER 99] SERRA A., BACON D.J., POND R.C., *Acta Materialia*, 47(5), p. 1425-1439, 1999.

[SHE 88] SHEN Z., WAGONER R.H., CLARK W.A.T., *Acta Metallurgica*, 36(12), p. 3231-3242, 1988.

[SHI 07] SHIMOKAWA T., KINARI T., SHINTAKU S., *Physical Review B*, 75(14), p. 144108-1-144108-11, 2007.

[SOL 90] SOLENTHALER C., *Materials Science and Engineering A*, A125(1), p. 57-66, 1990.

[SOL 95] SOLENTHALER C., *Physica Status Solidi*, 149, p. 21-60, 1995.

[SPE 07] SPEAROT D.E., TSCHOPP M.A., MARK A., JACOB K.I., MCDOWELL D.L., *Acta Materialia*, 55(2), p. 705-714,, 2007.

[STO 71] STOBBS W.M., SWORN C.H., *Philosophical Magazine*, 24, p. 1365-1381, 1971.

[SUN 82a] SUN C.P., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine A*, 46(1), p. 49-62, 1982.

[SUN 82b] SUN C.P., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine A*, 46(1), p. 63-73, 1982.

[SUT 95] SUTTON A.P., BALLUFFI R.W., *Interfaces in Crystalline Materials*, Oxford Science Publications, Oxford, 1995.

[SWI 86] SWIATNICKI W.A., GRABSKI M.W., *Acta Metallurgica*, 34, p. 817-822, 1986.

[SWI 98] SWIATNICKI W.A., POULAT S., PRIESTER L., DECAMPS B., GRABSKI M.W., *Acta Materialia*, 46, 1711-1717, 1998.

[TSC 08] TSCHOPP M.A., MCDOWELL D.L., *International Journal of Plastic*, 24(2), p. 191-217, 2008.

[THI 89] THIBAULT-DESSEAUX J., PUTAUX J.L., BOURRET A., KIRCHNER H.O.K., *Journal de Physique*, 50(18), p. 2525-2540, 1989.

[THI 90] THIBAULT J., PUTAUX J.L, JACQUES A., GEORGE A., ELKAJBAJI M., *Microscopic Microanalysis Microstructures*, 1, p. 395-404, 1990.

[THI 93] THIBAULT J., PUTAUX J.L., JACQUES A., GEORGE A., MICHAUD H.M., BAILLIN X., *Materials Science and Engineering A*, 164, p. 93-100, 1993.

[WAT 84] WATANABE T., *Res Mechanica*, 11, p. 47-84, 1984.

[WYR 86] WYRZYKOWSKI J.W., GRABSKI M.W., *Philosophical Magazine A*, 53(4), p. 505-520, 1986.

第3章

冷变形晶界

3.1 前言

晶界在多晶体的弹性变形和弹塑性变形中扮演着最基本的角色。人们习惯上将晶界的影响划分为不同的尺度。在微观尺度上，主要关注晶体点阵位错与构成晶界微观结构的具体缺陷之间的相互作用。因而在该尺度上，无法看到晶粒之间大范围相互作用的整体画面。在宏观尺度上，主要关注导致多晶聚集体中晶粒之间弹性变形和塑性变形不协调的晶界影响。因而在该尺度上，只考虑了晶粒之间的平均效应，而忽视了晶界上发生的能够反映出其基本特征的具体现象。

晶界是晶粒不均匀变形的根源。这种不均匀变形通过遵循不同滑移系的变形区域而表现出来。这种变形的不均匀性可以通过沉积在材料表面上的标记（如滑移线或斑纹图样）而得以揭示。塑性变形的不协调性会诱发内应力，这些内应力会随着晶粒内部不同的点而变化，也可能通过弹塑性变形而得以释放。局部内应力和局部应变是密切相关的。它们在材料对任何激励的响应以及自身损伤中扮演着重要的角色。

虽然巨大的技术进步使局部应变响应能够得到很好的表征，但微米尺度上的内应力仍是无法测量的。

这就是在晶体塑性研究中要使用有限元法来计算内应力，并确定它们在晶粒内的空间位置的原因。

多晶模型使材料的局部响应能够在一个中间的“介观”尺度上被加以研究，这种介观尺度的范围是0.1～10μm。

然而，计算结果取决于三个方面，即代表材料特征的多晶聚集体、对于该有限尺寸多晶聚集体的限定条件以及所采用的本构律。

本章由 Colette REY，Dinis SOLAS and Olivier FANDEUR 著.

在本章中，将只讨论纯金属材料和均质合金（即化学元素的浓度没有差异），并假定它们不含任何杂质和析出相。同时也假定晶界在室温和低温条件下保持很好的结合性，而且不含有任何偏析成分。

本章的基本内容如下：变形不协调性的定义；简要介绍单晶晶体塑性、内应力的概念及其释放模式；多晶模拟；晶粒尺寸对 Hall-Petch 效应及相关模拟（几何必须位错）的影响；在结晶中的亚晶界及晶界的形成机制。

3.2 晶界塑性变形的协调性和不协调性

3.2.1 概述

不协调性的概念是由 Nye[NYE 53]、Eshelby[ESH 57]、Kröner[KRO 58]、Hauser 和 Chalmers[HAU 61]以及 Ashby[ASH 70]在20世纪50年代提出的。图3.1展示了一个多晶聚集体的塑性变形。为了使这种变形形象化，假定多晶聚集体的晶粒之间是没有粘着的，晶粒的变形方式就如同具有完好滑移系的单晶一样（见图3.1b）。

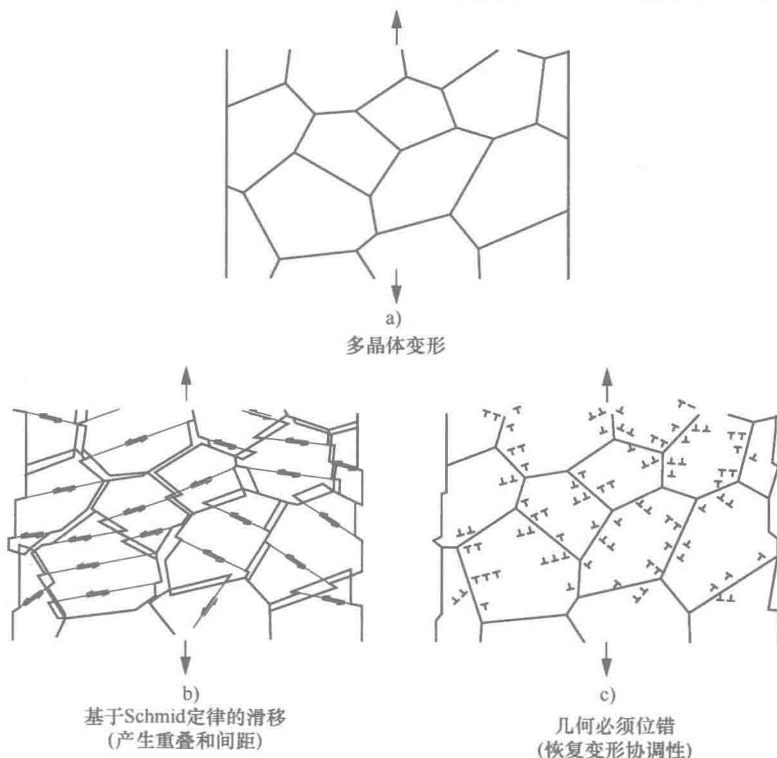


图3.1 Ashby[ASH 70]对多晶塑性变形的描述。

于是在材料变形过程中，晶粒之间就出现了间距和重叠现象。如果在临近晶界的区域发生额外的弹塑性变形，晶粒之间的粘着就会恢复。因此，晶粒变形是不均匀的，如图3.2和图3.3所示。

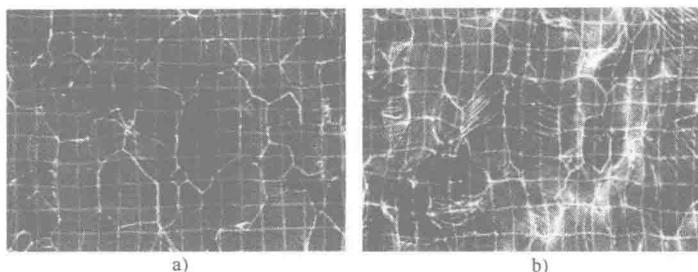


图3.2 铁If-Ti多晶在单向拉伸试验后的变形不均匀性，正方形网格的边长为5μm。
a）$E=5\%$；b）$E=27\%$（Lineau 和 Rey[LIN 97]）。

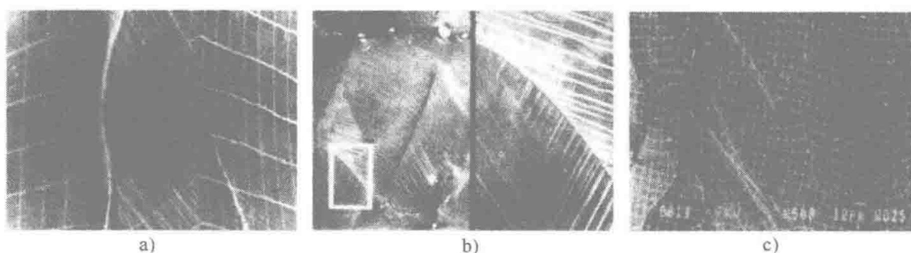


图3.3 在铜多晶体中晶界附近处的塑性变形不均匀性和二次滑移线的例子。
a）经历拉伸变形的双晶；b）经历拉伸变形的多晶；c）经100%轧制变形的多晶，这些网格是在经历90%变形时设置的。

为了理解变形不协调性的概念，让我们考虑一种由两个没有取向的晶粒A和B组成的无限大材料，两个晶粒由一个晶界隔开（见图3.4）。设（$\boldsymbol{X}_1$，$\boldsymbol{X}_2$，$\boldsymbol{X}_3$）为与无限介质相关联的宏观参考坐标系，（$\boldsymbol{x}_1^A$，$\boldsymbol{x}_2^A$，$\boldsymbol{x}_3^A$）和（$\boldsymbol{x}_1^B$，$\boldsymbol{x}_2^B$，$\boldsymbol{x}_3^B$）为与两个晶粒的晶体点阵相关联的两个参考坐标系。

为了简化起见，我们假设晶界对应于（$\boldsymbol{X}_1$，0，$\boldsymbol{X}_3$）平面。

晶界（A，B）可以用晶界平面法线相对于宏观坐标系的方向以及由晶界隔开的两个晶粒之间的取向差来进行表征。这个取向差用$\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{I}\Delta\theta$来表征，其中$\boldsymbol{I}$是两个晶粒的公共旋转轴，$\Delta\theta$是取向差，也就是为了获得晶粒B而需要晶粒A旋转的角度。

因此，我们需要三个角度确定其中一个晶粒的取向，需要三个参数来定义晶粒A向晶粒B的旋转，需要两个参数来定义晶界平面相对于宏观（或微观）

坐标轴的方向。因而总共有八个参数（参见第1章1.1.1.1节）。

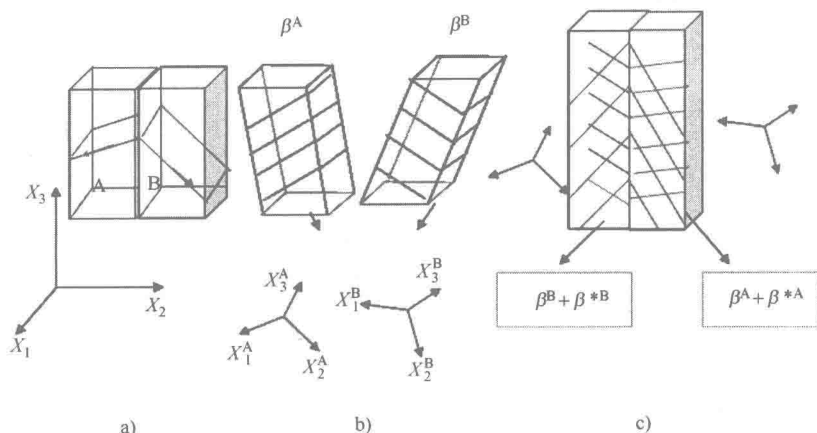


图3.4　一个双晶中二次滑移系形成机制示意图。
a）双晶；b）变形场使两个晶粒分开；c）附加的二次变形场保证了晶界的粘着。

设$M(X_1, X_2, X_3)$和$N(X_1+dX_1, X_2+dX_2, X_3+dX_3)$是两个相邻的点。在一个外加应变场的作用下，两个点分别运动到M'和N'。如果点M和N属于同一个晶粒，则相对位移$d\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}(N)-\boldsymbol{u}(M)$就是一个连续可微函数。$d\boldsymbol{u}$在一阶条件下的极限值可以用下式给出：

$$d\boldsymbol{u}(N)=\frac{\delta \boldsymbol{u}}{\delta X_i}\bigg| dX_i \tag{3.1}$$

我们假定

$$\begin{cases}\tilde{\varepsilon}=\dfrac{1}{2}[\nabla\boldsymbol{u}+(\nabla\boldsymbol{u})^T]\\ \tilde{\omega}=\dfrac{1}{2}[\nabla\boldsymbol{u}-(\nabla\boldsymbol{u})^T]\end{cases} \tag{3.2}$$

式中，$\tilde{\varepsilon}$和$\tilde{\omega}$分别是点N相对于点M的变形张量和旋转张量。则有

$$d\boldsymbol{u}(N)=\tilde{\varepsilon}(N)d\boldsymbol{X}+\tilde{\omega}(N)d\boldsymbol{X} \tag{3.3}$$

位移梯度张量由式子$\tilde{\beta}=\tilde{\varepsilon}+\tilde{\omega}$给出。

如果点M和N分别属于晶粒A和晶粒B，而且如果两个晶粒通过β^A和β^B发生变形，则有

$$\tilde{\beta}^A\neq\tilde{\beta}^B \tag{3.4}$$

于是位移$d\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}(N)-\boldsymbol{u}(M)$不再是一个连续可微函数，结果有

$$Rot\,\tilde{\beta}\neq 0 \tag{3.5}$$

方程（3.5）给出了九个条件，它们可以通过零散度条件相关联，结果总共可以提供六个独立的方程。因为变形张量是对称的，旋转张量是反对称的，因此可以将方程（3.5）的条件表示为 $\tilde{\varepsilon}$ 的函数。则可以得到

$$\mathrm{Inc}\tilde{\varepsilon} \neq 0 \tag{3.6}$$

算子 Inc 在附录中进行了定义。它给出了三个独立的条件。

如果晶粒是自由的，它们不再一个挨着一个进行排列（见图3.4b）。为了确保晶粒之间的粘着，即保证在晶界相交处位移的连续性，而且在一个纯弹性协调变形的假设条件下，必须基于参考点将弹性变形场 $\tilde{\varepsilon}^{e*}$ 和晶格旋转场 $\tilde{\omega}^{e*}$ 分别相加，以使 $\mathrm{d}\boldsymbol{u}(N)$ 是连续可微的。于是有

$$Rot(\tilde{\beta} + \tilde{\beta}^{e*}) = 0 \tag{3.7a}$$

或者

$$\mathrm{Inc}(\tilde{\varepsilon} + \tilde{\varepsilon}^{e*}) = 0 \tag{3.7b}$$

Nye 和 Kōner 定义了位错密度张量 $\tilde{\alpha}$，即

$$\tilde{\alpha} = Rot\,\tilde{\beta} = -Rot\,\tilde{\beta}^{e*} \tag{3.8}$$

并且定义了不协调性张量 $\tilde{\eta}$，即

$$\tilde{\eta} = \mathrm{Inc}\tilde{\varepsilon} = -\mathrm{Inc}\tilde{\varepsilon}^{e*} \tag{3.9}$$

张量 $\tilde{\varepsilon}^{e*}$ 对应于需要添加到任一点上的变形场，以确保变形是协调的。

如果所施加的载荷诱发了一个塑性变形，则每个晶粒都会经历一个位移梯度，在无限小变形的条件下，该位移梯度被表示为

$$\tilde{\beta} = \tilde{\beta}^{e} + \tilde{\beta}^{p}, \text{其中 } \tilde{\beta}^{A} \neq \tilde{\beta}^{B} \tag{3.10}$$

在该种情况下（弹塑性变形不协调），张量 $\tilde{\alpha}$ 可以写作

$$\tilde{\alpha} = Rot\,\tilde{\beta} = -Rot(\tilde{\beta}^{e*} + \tilde{\beta}^{p*}) \tag{3.11}$$

变形场 $\tilde{\beta}^{*}$ 会适应初始变形不协调性。内应力场与弹性部分 $\tilde{\varepsilon}^{e*}$ 相关。

值得注意的是，如果 δS 是法线为 $\boldsymbol{n}$ 的表面单元，其受到封闭轮廓 δC 的限制，$\delta\boldsymbol{b}$ 是穿过表面 δS 的位错的柏氏矢量（在 δC 上测得），则位错密度张量 $\tilde{\alpha}$ 可以用下式加以定义，即

$$\alpha_{ij} n_i \delta S = \delta \boldsymbol{b}_j \tag{3.12}$$

3.2.2 双晶中变形不协调性的计算

由于已经使用的具有平面晶界的双晶在几何上进行了简化，因而可以更好

地理解变形协调机制[HIR 72, HOO 67, REY 80, REY 82]。让我们以一个无限大双晶为例，该双晶由两个晶粒 A 和 B 形成，由法线为 X_2 的平面界面隔开。我们再假设作用在每个晶粒上的位移梯度分别是 β^A 和 β^B。如果 β^A 和 β^B 在晶粒范围内是均匀的，则在双晶内任何一点的位移梯度可以写成如下形式，即

$$\tilde{\beta} = \tilde{\beta}^A + \Delta\tilde{\beta}H(V) \tag{3.13}$$

而且

$$\Delta\tilde{\beta} = \tilde{\beta}^B - \tilde{\beta}^A \tag{3.14}$$

式中，V 是体积；S 是包围体积 V 的面积；$H(V)$ 是 Heaviside 函数，其定义如下：如果 $\boldsymbol{r} \in (A)$，则 $H(V) = 0$；如果 $\boldsymbol{r} \in (B)$，则 $H(V) = 1$

根据以上在这些条件，则有 $\tilde{\alpha} = \Delta\tilde{\beta}\delta_2(S)$，其中 $\delta_2(S) = \delta H(V)/\delta X_2 = n_2\delta(S)$ 是 Dirac 表面分布，S 是法线为 n_2 的界面表面。如果 $\Delta\tilde{\beta} = \tilde{\beta}^B - \tilde{\beta}^A \neq 0$，则变形就是不协调的。

位错密度张量为

$$\alpha_{pi} = e_{pjk}\Delta\beta_{ki}n_j\delta S \tag{3.15}$$

在双晶的特定情况下，其可以简化为 α_{1i} 项和 α_{3i} 项。通过将 $\Delta\tilde{\beta}^*$ 加到 $\Delta\tilde{\beta}$ 上，可以保证 β 的协调性，结果有

$$\alpha_{1i} = \Delta\beta_{3i} + \Delta\beta_{3i}^* = 0 \tag{3.16a}$$

$$\alpha_{3i} = \Delta\beta_{1i} + \Delta\beta_{1i}^* = 0 \tag{3.16b}$$

根据 Nye[NYE 83]，在

$$\alpha_{jk} = b_k t_j$$

式中，b_k 是柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$ 的 k 分量；t_j 是位错线上与矢量 $\boldsymbol{b}$ 相关的单位矢量的 j 分量。$\Delta\tilde{\beta}^*$ 因此等价于晶界平面内的螺型位错和刃型位错的连续分布。

晶粒 A 和晶粒 B 中的 $\Delta\tilde{\beta}^*$ 分布以及与 $\Delta\tilde{\varepsilon}^{e*}$ 相关的内应力的分布只能基于弹性各向同性而进行简单计算，而 Kōner 提出了一种解析计算方法。Rey 和 Zaoui[REY 80, REY 82] 证明在一个双晶中，内应力张量中的三个分量是不连续的，它们在双晶中平均值为零。这些计算方法在这里不进行详细介绍，因为与多晶方法相关的有限元法（FEM）能够更容易给出含有大量晶粒的多晶聚集体的计算结果。

3.3 多晶晶粒中的内应力

就像上面所描述的一样，应用于单晶行为的塑性概念就是多晶研究方法的

基础，因而多晶的晶粒就可以等同于单晶。

3.3.1 晶体塑性的概念以及在多晶模型中使用的单晶行为

晶界无论对局部行为（介观行为）还是对总体行为（宏观行为）的影响都是依赖于晶体塑性机制的。在微米尺度上，所发生的变形机制并不依赖于离散位错理论，而是依赖于连续位错理论。内变量为滑移系上的位错密度或变形程度。对于有限变形条件下的单晶数值模拟的开创性工作是由 Asaro[ASA 77, ASA 79]、Piece 等人[PEI 82, PEI 83]和 Becker 等人[BEC 95]进行的。

3.3.1.1 单晶的塑性准则与本构律

滑移系可以用滑移面的法线 $\boldsymbol{n}^s$ 和滑移方向 $\boldsymbol{m}^s$ 进行表征（面心立方结构（FCC）材料中有 12 个滑移系，体系立方结构（BCC）材料中有 24 个滑移系）。

本构律是由位错理论演绎而得到的黏塑性定律[KOC 75, KOC 76, KUB 78, MEC 81, RAU 93]，即

$$\dot{\gamma}^s = 2\frac{\rho_m^s v b^3}{\rho_F l_c^2 x_c}\exp\left[-\frac{\Delta G_0}{kT}\right]\left[\frac{\tau^s}{\tau_i^s}\right]^{\frac{\tau_i^s \Delta V *}{kT}} \quad (3.17)$$

上式可以简化为

$$\dot{\gamma}^s = \dot{\gamma}_0\left[\frac{\tau^s}{\tau_c^s}\right]^{1/n}\operatorname{sgn}(\tau^s) \quad (3.18)$$

式中，n 是依赖于温度的应变速率敏感系数；τ^s 是分切应力；τ_c^s 是临界分切应力；$\dot{\gamma}^s$ 是滑移系（s）上剪应变的时间导数；$\dot{\gamma}_0^s$ 是材料常数，通过理想位错来确定。

根据 Schmid 定律，如果分切应力等于一个临界值，则滑移系（s）就是激活的，即

如果 $\tau^s = (\widetilde{\sigma}\widetilde{n})\boldsymbol{m}^s = \tau_c^s$，则 $\dot{\gamma}^s \neq 0$，否则 $\dot{\gamma}^s = 0$ (3.19)

塑性变形速率由下式给出，即

$$\dot{\widetilde{\varepsilon}}^{Ps} = \frac{1}{2}\dot{\gamma}^s(t)\left[\boldsymbol{m}(t)\otimes\boldsymbol{n}^s(t)\right]^{sym} \quad (3.20)$$

不同模型之间的差异在于临界分切应力表达方式不同，也就是所选择的加工硬化律不同。最一般的形式是

$$\tau_c^s = \tau_0 + \sum_u h^{su}\gamma^u \quad (3.21)$$

式中，h^{su} 是表达滑移系（s）和（u）之间相互作用的硬化矩阵的一个分量。

3.3.1.2 硬化矩阵的表达式

第一个硬化矩阵 H^{su} 是由 Mandel 提出的[MAN 73]，即

$$H^{su} = h_2 + (h_1 - h_2)\delta_{su} \quad (3.22)$$

式中，h_1和h_2代表材料的两个系数。

许多研究者利用唯像定律来表达加工硬化的饱和效应，即

$$h^{su}=q^{su}\left[h_0\left(1-\frac{\tau_c^u}{\tau_s}\right)^a\right] \tag{3.23}$$

式中，q^{su}是位错之间相互作用的矩阵；h_0、a和τ_s都是材料常数，对于所有面心立方结构（FCC）材料来说，它们都是相同的。

Tabourot 等人[TAB 97]以及随后有其他大量的研究者都使用了另外一个源于位错理论的物理定律。该定律将临界分切应力τ_c^s表示为位错密度的函数，即

$$\tau_c^s = \tau_0 + \sqrt{\sum_u a^{su}\rho^u} \tag{3.24}$$

a^{su}是位错相互作用矩阵的一个分量，它给出了滑移系（s）和（u）之间相互作用。这些相互作用矩阵取决于材料的晶体学结构。对于面心立方和体心立方结构来说，这些矩阵要么通过潜硬化试验测得[FRA 82],[FRA 83]，要么通过位错动力学（DD）模拟来确定[DEV 06,DEP 04,DEP 08,QUE 09]。就第一种情况而言，对于平均变形程度大于1%的情况，这些矩阵是有效的，但一旦在晶粒中形成位错微观结构，就要谨慎处理了。对于第二种情况来说，这些矩阵是在变形（小于1%）很小的条件下计算的。需要注意的是，用这种方式所获得的矩阵存在一些差异。

虽然这些方程只考虑了纯金属材料，但通过修正τ_0值，通常可以将它们推广至固溶体。然而，Stainer 等人[STA 02]已经提出了各种关于固溶体的方程，但是由于这些方程的复杂性，直到目前，它们才用来模拟多晶体。下面所描述的各种定律就是大量实验的结果[KOC 75,KOC 76,RAU 93]。

一点处的位错密度随着变形而变化。因而有必要引进一个定律来反映这些位错密度在变形过程中的变化，即

$$\dot{\rho}^s=\frac{|\dot{\gamma}^s|}{b}\left(\frac{1}{l^s}-2y_c\rho^s\right) \tag{3.25}$$

式中，第一项对应一个位错发生源，第二项对应一个位错吸收源；$l^s=K/\sqrt{\sum_{u\neq s}\rho^u}$是位错平均自由程；$y^c$几乎可以看作是一个物理参数，用来描述位错的消失距离；y^c和K是材料常数，取决于变形程度、变形速率和变形温度。它们通常通过基于宏观力学试验的逆向法或基于透射电子显微镜的实验观察法来确定。

于是硬化矩阵可以写作

$$h^{su}=\frac{\mu}{2}\frac{a^{su}}{\sqrt{\sum_p a^{sp}\rho^p}}\left[\frac{1}{l^u}-2y_c\rho^u\right] \tag{3.26}$$

人们还提出了其他一些本构律。Cailletaud[CAI 87]和 Barbe 等人[BAR 01a,BAR 01b]提出的模型就是在微观尺度上对一般的宏观硬化模型进行了变换。

通过该本构律，考虑了随动硬化模型，即

如果 $|\tau^s - r^s| \geqslant \tau_c^s$，则 $\dot{\gamma}^s = \left(\frac{|\tau^s - x^s| - r^s}{K}\right)^m \operatorname{sign}(\tau^s - x^s)$，否则 $\dot{\gamma}^s = 0$

(3.27)

因此随动硬化变量和各向同性硬化变量定义如下，即

$$x^s = C\alpha^s$$

其中

$$\dot{\alpha}^s = \dot{\gamma}^s - d\,|\dot{\gamma}^s|\,\alpha^s \tag{3.28}$$

$$r^s = r_0 + q\sum_u H^{su}\left(1 - \exp\left(-b\int_0^t |\dot{\gamma}^u|\,dt\right)\right) \tag{3.29}$$

上面的两个式子中的参数 C、r_0和 d 都是常数，可以通过逆向模拟加以确定。

Roters 等人[ROT 10]撰写的综述性文章提供了所有关于单晶的本构律。

3.3.2　多晶中的内应力

在 3.2.2 节中的双晶例子中，内应力可以通过连续位错 α_{pi}的应力场进行计算。在多晶材料中，问题更为复杂。对于每个单个晶粒来说，局部应力同样依赖相邻晶粒的取向差、相对于外加载荷方向的界面取向以及多晶聚集体内点的位置和变形期间形成的位错亚结构。基于有限元法（FEM）的模拟能够使一个多晶体内的应力分布可视化。

让我们考虑一个低合金贝氏体钢多晶聚集体的例子，其已经遭受了双向加载下的变形[LIB 07]。该柱状多晶聚集体由三层单元构成，并且是根据使用电子背散射衍射技术（EBSD）获得的取向图构建起来的。图 3.5a 和图 3.5b 给出了使用有限元法（FEM）计算的应力场和应变场。从图中我们可以观察到局部应力的分散，但在整个多晶聚集体上，平均值给出了宏观应力 $\widetilde{\Sigma}$（此处为 Σ_{11}），它与模拟的拉伸曲线保持一致。在本例中，最大应力位于特定的晶界附近。应力分布图表明在局部区域存在强烈的变形不均匀性。如果将这种不均匀程度用应力分布中间高度的峰值宽度来表示，则我们可以看到这种不均匀性随着载荷的增加而增加。

一点处的内应力可以用下式进行描述，即

$$\widetilde{\sigma}^i = \widetilde{\Sigma} - \widetilde{\sigma}^T$$

其中

$$\widetilde{\Sigma}(t) = \langle \widetilde{\sigma}^T(t) \rangle \tag{3.30}$$

需要注意的是，〈〉中是网格中每个单元的应力平均值。因为在整个多晶聚集体上作用的应力是 $\widetilde{\Sigma}$，所以这些内应力的平均值必定为零。

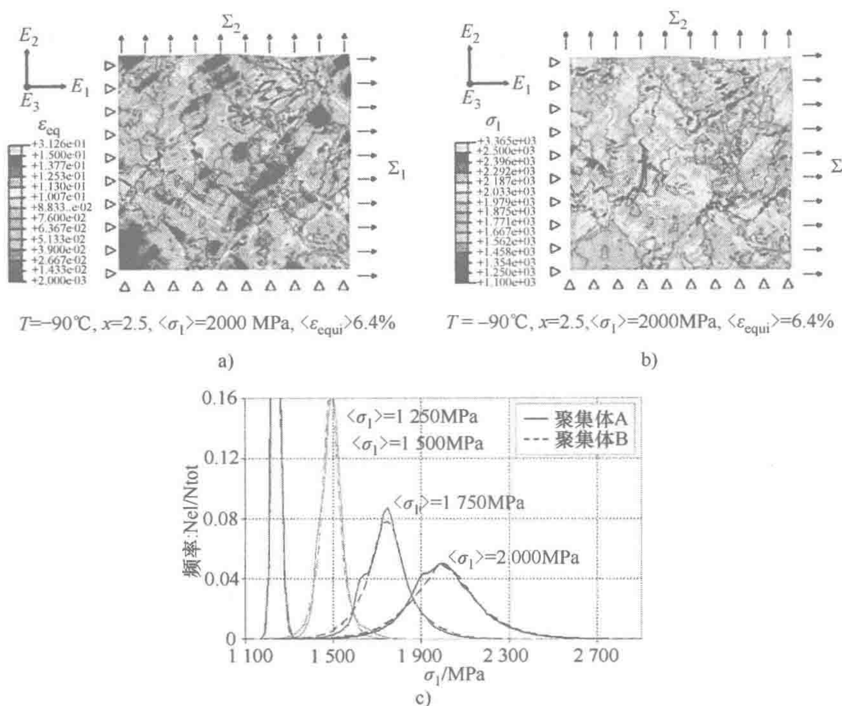


图 3.5 双向加载下变形的贝氏体钢多晶聚集体。

a）等效变形图；b）最大主应力图；c）在不同加载阶段时的应力柱状图[LIB 07, LIB 10]

（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

第二个例子是 316L 合金钢多晶聚集体，承受 10 个循环的低周疲劳（$\Delta\varepsilon^p/2=0.5\%$）作用[SCH 10]。所模拟的应力场为剪切应力分量，其平均值为零（见图 3.6）。

关于内应力的起源有多种说法，并且都与在不同尺度上运行的机制有关，包括晶界变形的不协调性、在晶界处的位错塞积和晶粒内的位错微观结构。由于不可能在实验上和数值上对这些机制加以区分，因而已经提出了一种分类方法。根据这种分类方法，应力的起源可以分为四种情况，即三阶应力、二阶应力、一阶应力和宏观应力。三阶应力是晶内应力，能够描述一个晶粒内部的强烈差异；二阶应力是晶间应力，它们描述了晶粒之间的一些波动，主要是由于变形的不均匀性引起的（在塑性变形期间晶界或者甚至是亚晶界的形成）；一阶应力对应于二阶应力和三阶应力的平均值，它们的波动大约涉及几个晶粒；宏观应力是一阶应力的平均值。

虽然这种分类方法非常简单，但其优点在于尺度上的精确性，可以进行应力测量和计算。中子和 X 射线测量适合一阶应力。如果减小束流尺寸，则可以

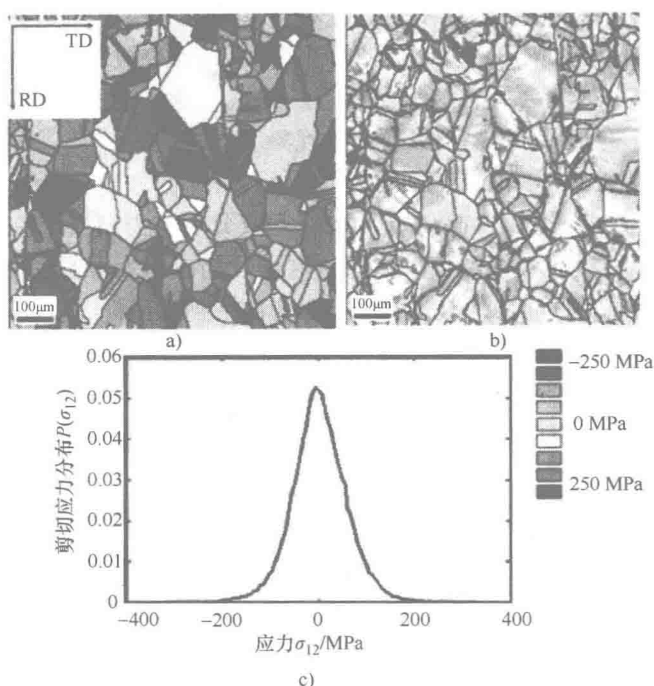


图 3.6 一个承受单向载荷作用的多晶聚集体内的剪应力分布。
a）初始多晶聚集体；b）剪应力分布图；c）剪应力的统计分布图[SCH 10]。

获得二阶应力（几个微米）。目前正在使用 Kossel 和 Kikuchi 方法对三阶应力（几个纳米）进行大力的尝试。有限元计算能够处理Ⅱ型应力，通过调整塑性模型的网格和类型，能够保持合理的精度。

这些应力的范围已经成为大量研究的主题[FEA 99, FEA 04, MUG 88, MUG 06]，但是在模拟多晶材料时，并没有考虑这一范围。

3.3.3 应力释放机制

内应力释放的方式存在很多种，取决于材料的结构、温度和晶界的性质。这些内应力释放的方式（在低温和中等温度下）涉及二次滑移系激活、晶界滑动甚至晶界分离。

对于结合良好的晶界（即不存在合金化元素和沉淀析出相），当在低温和中等温度（其对应的温度 T 与材料的熔点温度 T_F 的比值 $T/T_F<0.3$）下变形时，内应力的释放主要通过临近晶界处的滑移系的激活来实现。当温度升高时，如果材料晶粒内的滑移系较少（如密排六方金属），则应力释放可以通过晶界滑动来实现。在很高的温度下，依据变形速率，塑性滑移可以被空位扩散取代，因

而应力释放可以通过晶界滑动来实现，这种现象被称为蠕变（见第4章）。在很低温度下，晶粒内部很难发生塑性变形，因而内应力释放就要通过晶间损伤和晶内损伤来实现，这就会导致材料的断裂。在这一章，我们将只介绍通过塑性变形和晶界滑动来实现内应力释放的有关现象。

3.3.3.1 基于塑性变形的内应力释放

对于金属多晶体而言，如果一点的总应力或分切应力超过了临界分切应力，则具有较高分切应力的滑移系会被激活。这种分切应力在晶界临近区域通常会更高，因而在晶界附近的局部区域就会出现二次滑移系。

在一个多晶材料中，测量晶粒之间的取向差并使滑移系可视化是唯一可能的，但很难在每个变形的增量阶段详细说明不同阶段的应力释放情况。而且，所研究的尺度（例如有限元计算）对于获得内应力释放机制有关的精确细节来说未必是最合适的。

在一个双晶材料中，发生二次塑性滑移之后的内应力减小已经通过解析法进行了计算[REY 82]。在一个多晶材料中，只有有限元法能够使应力的变化可视化。实际上，晶界附近区域局部二次滑移系的激活不是系统而规则的，这可以从图3.6中给出的模拟结果观察到。只有导致严重内应力（这与晶界的方向以及晶粒相对于载荷轴的取向有关）的晶界才能呈现出二次滑移系。值得注意的是，通过来自于3.4.4节的变形场云图和应力场云图可知，最大应力和最大变形都发生在相邻区域的局部区域。实际上，一点处的二次滑移系一旦被激活，在该点的局部应力就会减小。需要注意的是，网格中的单元的尺寸是非常重要的。为了使这些应力能够可视化，对于一个50μm的晶粒尺寸来说，单元的尺寸必须小于2～4μm。反之，当晶粒尺寸小于1μm（一个位错胞的尺寸）时，本构律不再适用。

在微米尺度上，很难观察到Mughrabi双相模型。在这种尺度上，我们偶尔可以观察到（见图3.7）在晶界处锁住的滑移带可以诱发晶格畸变（这表明内应力的存在），然后通过后面的滑移塑性变形而加以释放。在一个稍微低一点的尺度上，采用透射电镜进行观察，可以看到位错塞积在其前端产生高应力，可能会激活临近晶粒内的位错源。阅读第2章了解这些机制的纳米尺度的研究。

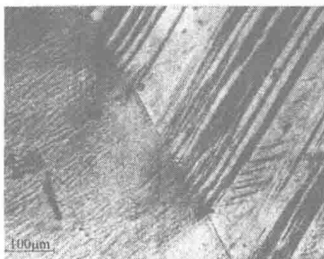


图3.7 一组滑移线前端的二次滑移（通过简单拉伸加载变形的多晶铜）（Mussot-Rey）。

值得注意的是，位错在晶界临近区域的集中就是随动硬化的部分起因，而随动硬化是 Bauschinger 疲劳效应的原因。

在低温或中等温度下（空位扩散和位错攀移几乎不可能发生），晶界滑动也可能释放内应力。这一现象只有在具有较少滑移系的密排六方金属材料中才能够观察到。

3.3.3.2 晶界滑动

虽然晶内塑性变形和晶界滑动之间存在一些相关性（见 4.3.1.2 节），但这种类型的协作仍然是备受争议的。锌是一种密排六方结构材料，所以锌多晶体具有很少的滑移系，在室温（$T/T_F=0.4$）条件下就已经观察到了一些晶界滑动。这种滑动源自于三叉晶界，是不均匀的（见图 3.8）。Mussot 等人[MUS 85]已经证明不均匀滑移能够有效地适应一些变形不协调性，因此能够释放三叉晶界临近区域的相应内应力。

这些研究者已经证明相对晶粒位移可以用下式进行表示，即

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})=\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})+\boldsymbol{W}(\boldsymbol{r})H(V) \tag{3.31}$$

式中，$\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{W}(\boldsymbol{r})$ 都是连续可微函数。$\boldsymbol{W}(\boldsymbol{r})$ 对应于晶界平面（表面 S）内的相邻晶粒的位移场，因此它对应于整个表面 S 上的位移间断，必须满足

$$\text{如果 } \boldsymbol{r}\in S\text{，则 } \boldsymbol{W}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})=0 \tag{3.32}$$

式中，$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 是表面 S 上点 $\boldsymbol{r}$ 的法线。

位移梯度张量可用下式表示：

$$G_{i,j}=u_{i,j}=U_{i,j}+W_{i,j}\delta^0(V)-W_in_i\delta(S) \tag{3.33}$$

张量 $\tilde{G}$ 由三项组成，一项在所考虑的晶界两侧的每个体积单元 V 内是连续的，可能对应于塑性滑动；一项与界面间断有关；一项对应于一个奇异点，是对滑动起具体作用的点。

这一理论已经应用于一个三晶的例子，该三晶由三个柱状晶组成，通过三个平面界面隔开，其中有一个是公共界面。为了能够保证晶界的滑动，三晶要在很低的应变速率（$10^{-6}\,s^{-1}$）下通过简单拉伸进行变形（见图 3.8）。对于 7×10^{-3} 和 2×10^{-2} 的宏观变形来说，通过在三晶表面预先设置的 14μm 步长的网格，可以在三晶上测得位移。

如果每个平面界面用一个（x_1，x_3）平面和法线 $\boldsymbol{x}_2$ 表示，则变形场可以用下式进行表达：

$$\varepsilon_{ij}(x_1,x_2,x_3)=a_{ij}(x_1,x_2,x_3)+b_{ij}(x_1,x_2,x_3)H(x_2)+c_{ij}(x_1,x_3)\delta(x_2) \tag{3.34}$$

如果我们假定没有界面分开，则

$$c_{22}(x_1,x_3)=0 \tag{3.35}$$

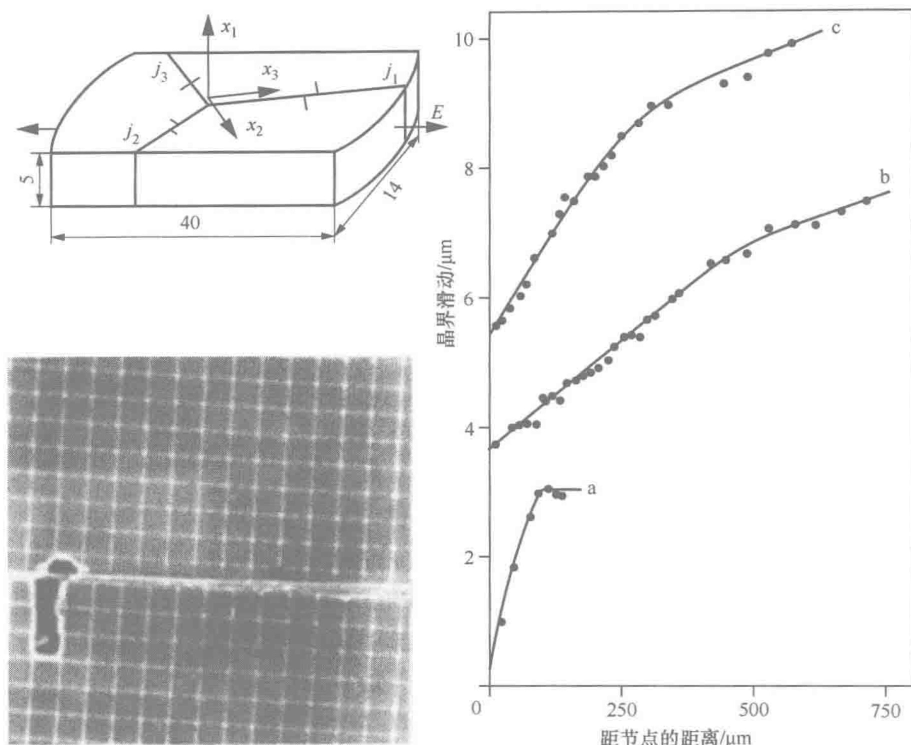


图 3.8　锌三晶中的晶界滑动[MUS 85]。

由 $\tilde{\varepsilon}$ 上的协调条件可得变形张量 $\tilde{c}$ 和 $\tilde{b}$ 之间的关系，由此根据一个或两个刚体的旋转，可以推断出 $\tilde{c}$ 的分量和位移场间断 W 之间的关系。

$$\begin{cases} c_{12}(x_1,x_3) = \dfrac{1}{2}W_1(x_1,0,x_3) + [qx_3 + A] \\ c_{132}(x_1,x_3) = \dfrac{1}{2}W_3(x_1,0,x_3) + [-qx_1 + B] \end{cases} \tag{3.36}$$

因此，似乎在塑性变形和晶界滑动之间存在相关性。

3.4　使用有限元法（FEM）模拟局部力学场

有限元法能够描述一个多晶体中的晶界效应。结果取决于所采用的模型、多晶聚集体的选择和外加的限制条件。为了在微米尺度上描述所要研究的局部应力场、变形场和旋转场，在每个晶粒内划分包含多个单元的精细网格是非常重要的。对于 $50\mu m^3$ 的晶粒来说，每个晶粒内至少需要 1000 个单元。计算时间

取决于高斯点的数量，而且在处理的晶粒数、所选择的单元数和所允许的计算时间之间总是要选择一个折中方案。除了网格之外，模拟结果还取决于应用于多晶聚集体的限制条件，这些条件必须能够代表作用于晶体结构的应力。我们都知道，多晶聚集体通常会取在晶体结构内部或结构表面上，因而会遭受来自于晶体结构其余部分的限制。

3.4.1 多晶聚集体

为了能够用一个缩减的尺寸来描述一个多晶体，而且仍能够代表多晶体的力学行为，可以建立三种类型的多晶聚集体。第一种是柱状多晶聚集体，可以是凭空构建的，也可以是以材料显微组织为基础构建的，需要使用 EBSD 技术加以确定。为了增加多晶聚集体的厚度，用这种方法分析的表面要伸长若干个网格单元。第二种是三维多晶聚集体，可以通过不同的实验技术获得，如通过连续的机械磨损和 EBSD 取向技术的结合[SCH 11]（见图 3.9a），或者通过离子铣结合 EBSD 取向技术[CED 08]。在两种情况下，都有必要进行数值重构。第三种也是三维多晶聚集体，它是通过研究大量的包含孪晶和织构等的物理定律来进行数值构建的。

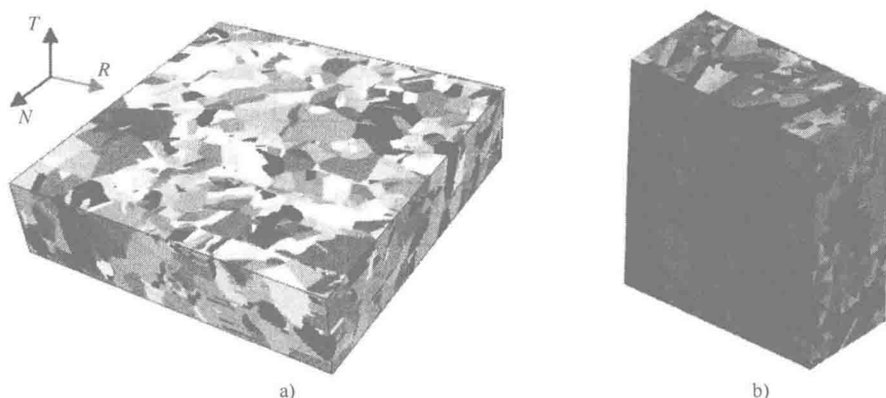


图 3.9 a）通过重构 316L 钢多晶层获得的多晶聚集体，其取向是通过 EBSD 技术测定的[SCH 11]；b）通过数值模拟获得的多晶聚集体[OSI 07]。

为了进行数值模拟，需要采用一个界面来表示晶界，该界面将具有明确晶体取向的两个晶粒分隔开。描述晶界是很难的，这是因为虽然取向差可能很精确，但晶界几何形状很难以任何精度进行复制。多晶聚集体中必须包含足够数量的带有取向的晶粒。普遍认为，从晶体学织构的角度而言，只要多晶聚集体遵循 Mackenzie 分布，它便具有代表性。

最棘手的问题是对应用于多晶聚集体的限制条件的定义，必须清楚多晶聚

集体在结构中的位置以及作用其上面的载荷条件。Schwartz[SCH 11]提出了详细的分析。在一个多晶体中，每个晶粒的行为与单晶的行为相似。这种行为将在第3.3.1节进行介绍。

3.4.2 从单晶到多晶的有限变换

这里面所描述的多晶模型都是假设在变形期间晶界的粘着是完好的。因此那样会消除晶界滑动（蠕变）以及晶界处或与晶界相邻区域的偏析机制，而晶界滑动（蠕变）通常是在高温和低变形速率（变形速率小于$10^{-3}s^{-1}$）下表现出来的性质。如果存在偏析的条件下与蠕变相关的各种机制是已知的，则将其整合进有限元计算程序来研究多晶行为仍是需要谨慎处理的问题。

在多晶体中，晶格在载荷作用下的转动会导致晶体学织构的形成，它会使多晶体材料的力学性能不同于初始材料的力学性能。当材料的宏观变形超过5%~10%时，为了仍能够正确描述材料的行为，有必要使用有限变换形式，即遵循图3.10所示的示意图，这是由Pierce等人提出的[PEI 83]（见附录）。

图3.10中的示意图对于每个多晶晶粒都是适用的。需要三个构形$C(0)$、C^*和$C(t)$，其分别代表在$t=0$时刻的初始构形（初始几何结构定义为理想结构）、等倾构形和t时刻的最终构形。

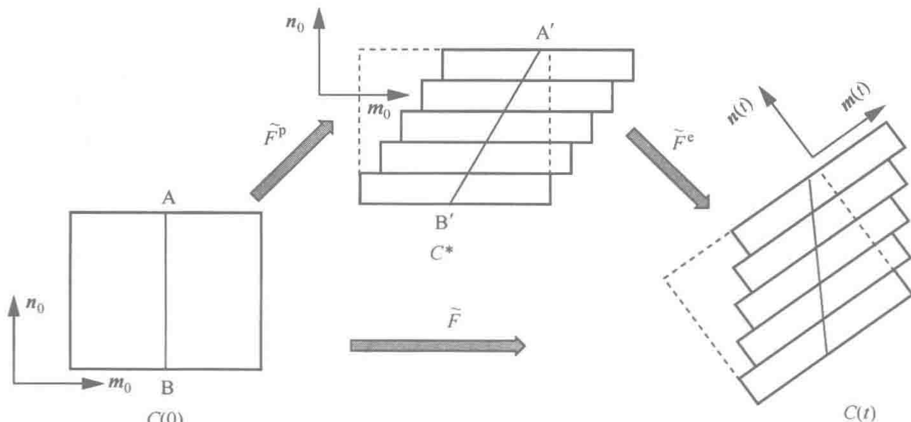


图3.10 代表分解变换$\tilde{F}=\tilde{F}^e\tilde{F}^p$的示意图

最终的变换表示为

$$\tilde{F}=\tilde{F}^e\tilde{F}^p \tag{3.37}$$

图3.10表明，定义初始构形$C(0)$和等倾构形$C(t)$之间的滑移系（m_0^s，n_0^s）的矢量方向没有发生变化。相反，为了观察到对每个晶粒所期望的限制条

件，晶格必须经历一个 $F=U^eR^e$ 变换，其中 R^e 定义了晶格相对宏观网络的转动，U^e 定义了变形。在下面的内容中，我们将介绍较大的晶格转动和小弹性变形 $U^e=(1+\tilde{\varepsilon}^e)$ 的相关内容。结果，($\boldsymbol{m}_0^s$，$\boldsymbol{n}_0^s$) 在 t 时刻就变成了 ($\boldsymbol{m}^s(t)$，$\boldsymbol{n}^s(t)$)。$\boldsymbol{m}_0$ 是一个晶格矢量，在构形 $C(t)$ 中变换为

$$\boldsymbol{m}(t)=F^e\boldsymbol{m}_0 \tag{3.38}$$

$\boldsymbol{n}_0$ 不是晶格矢量，因此其要变换成一个与矢量 $\boldsymbol{m}^s(t)$ 垂直的矢量 $\boldsymbol{n}^s(t)$，因而有

$$\boldsymbol{n}(t)=\boldsymbol{n}_0^sF^{e-1} \tag{3.39}$$

因此，可以重新定义每个计算时间步下晶格相对于宏观坐标系的位置。结果是在计算期间，多晶聚集体内晶界的位置和尺寸会发生变化，但平面晶界单元仍是平面。

为了求解晶界变形问题，有必要用时间增量进行计算，因而可以利用定义单晶行为的方程的时间导数。虽然变形张量和转动速率张量的时间导数都是物质导数，但这并不适用于 Cauchy 应力张量 $\tilde{\sigma}$ 的时间导数。其必须表示为一个物质导数的函数。在现存的导数中，多晶模型中使用得最为普遍的导数就是 Jaumann 导数，用变形构形来表示，即

$$\tilde{\sigma}=\dot{\tilde{\sigma}}-\tilde{W}\tilde{\sigma}+\tilde{\sigma}\tilde{W} \tag{3.40}$$

式中，$\tilde{W}$ 是转动速率张量（见附录）。

不使用 Cauchy 应力张量，我们可以利用 Kirchhoff 应力张量，即

$$\tilde{\tau}=\det\tilde{F}\tilde{\sigma} \tag{3.41}$$

为了了解更多细节内容，参见 Peirce 等人[PEI 83]和 Teodosiu 等人[TEO 93]发表的论文。在计算时的每个增量中，软件都会提供 Cauchy 应力，但必须确定每个滑移系和每个晶粒的滑移幅值 $\Delta\gamma^s=\dot{\gamma}^s(t)\Delta t$。Peirce 提供了一个正向梯度法，现在可以用其他同样精确但更容易操作的数值方法所代替。这些内容已经帮助建立了许多多晶模型[BAR 01B, ERI 04, HOC 01, MA 07]。

3.4.3 本构硬化律参数的确定

Asaro-Peirce-Teodosiu-Tabourot 模型所提出的各种本构律都需要确定大量的参数（n，τ_0，K，g_c，ρ_0，a^{su}，…）。虽然初始位错密度可以通过透射电镜加以测量，而且某些材料参数也可以通过以前的文献获取，但仍有许多参数需要确定。通常要使用 Cailletaud 等人[CAI 94]建立的求解程序，该求解程序需要找到一组参数，使用逆向识别法模拟宏观力学试验。例如，Libert[LIB 07, LIB 10]提出了将两个软

件包 Sidolo™（见参考文献［CAI 94］）和 Abaqus™耦合到一起的逆向识别原理。图 3.11 对这一原理进行了解释。该识别方法是在一个简单多晶聚集体上实现的，该多晶聚集体由 512 个立方晶粒构成，代表 512 种取向，每个晶粒含有 8 个单元。通过这种技术，晶界得到了很大的简化，但考虑了晶粒之间的相互作用，在自洽模型中并非如此。

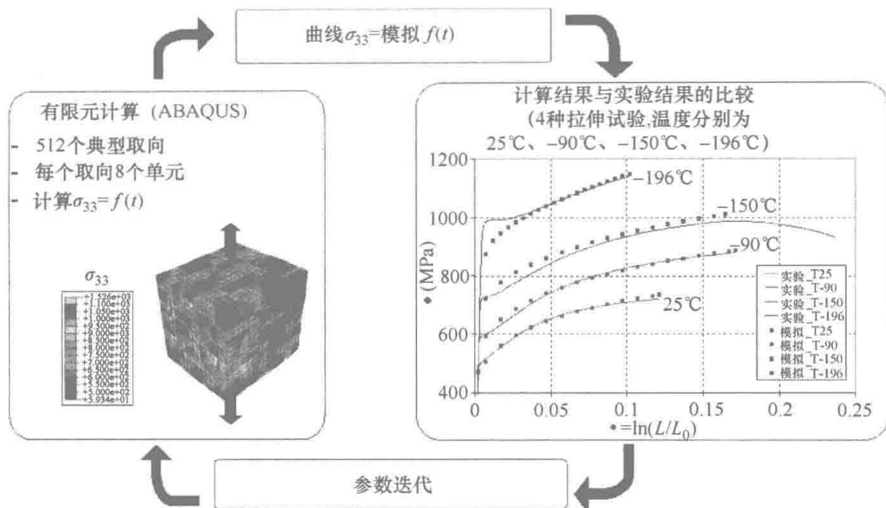


图 3.11 借助拉伸图采用逆向法识别本构律参数［LIB 07］。

3.4.4 基于多晶模型的局部力学场的例子

3.4.4.1 疲劳变形初始阶段的局部力学场

变形初始阶段的模拟是相当棘手的，因为它强烈地依赖于硬化矩阵、本构律以及位错密度分布律。图 3.12 给出了一个例子，其对应于 316L 合金在室温条件下的大气氛围中的第 10 个变形循环（变形幅值为 $\Delta\varepsilon_p/2 = 5\times10^{-3}$）。该模拟是在一个柱状多晶聚集体上实现的，该多晶聚集体由 5 层具有缩减积分的立方体单元（$4\times4\times4\mu m^3$）组成。

表 3.1 给出了所使用的材料常数。通过模拟所研究的范围（见图 3.12）对应于采用扫描电子显微技术（SEM）和电子背散射衍射（EBSD）技术对经历了 2000 个循环的样品所分析的范围。模拟图中的变形最大值对应于采用扫描电镜（SEM）所观察到的滑移线。除了接近双滑移方向的某些晶粒外，在许多晶粒中都可以看到滑移线的方向。模拟总是提供两个滑移系中的一个，即使在实验中可以观察到另一个滑移系也是激活的。图 3.13 给出了单向应力和等效应力的分布和幅值（后者能够更好地说明全部应力分量）。

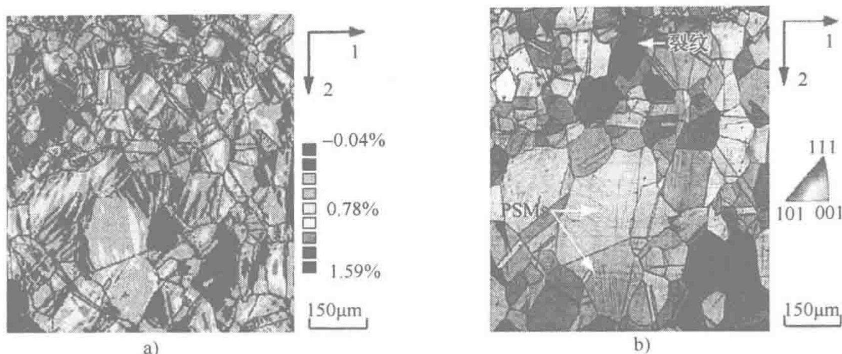


图 3.12 在方向 1 上经历 10 个拉伸-压缩循环的单向变形的模拟（图 a），并与经历了 2000 个循环的样品表面的 EBSD 图像进行对比（图 b）[SCH 10]（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

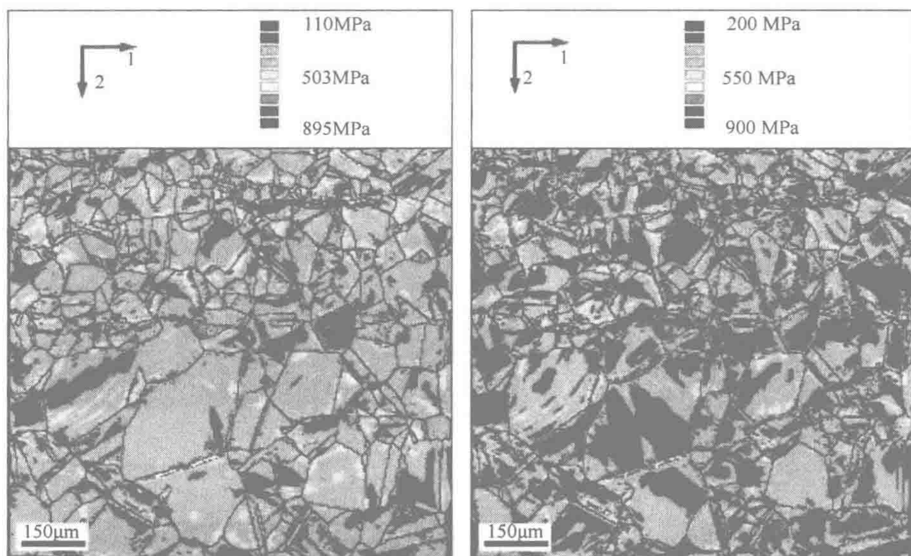


图 3.13 单向应力和等效应力的模拟[SCH 10]（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

然而我们再一次观察到，变形最大值并不经常对应应力最大值。所模拟的塑性变形在晶粒内是相当局域化的，然而在大多数情况下，所模拟的滑移线是远离晶界的。与之相反，应力在晶界内是局域化的。这些结果与 Mughrabi 双向模型并不矛盾[MUG 06]，因为网格尺寸并不能正确地复制滑移线。

表 3.1　316L 合金的两个模型的参数识别

局部模型							
τ_0/MPa	b/m	ρ_0/m^{-2}	$\dot{\gamma}_0$/s^{-1}	n	K	y_c/m	k_0
22.30	2.54×10^{-10}	1.77×10^{12}	4.00×10^{-11}	73.5	59.97	1.29×10^{-9}	0
非局部模型							
τ_0/MPa	b/m	ρ_0/m^{-2}	$\dot{\gamma}_0$/s^{-1}	n	K	y_c/m	k_0
22.30	2.54×10^{-10}	1.77×10^{12}	4.00×10^{-11}	73.5	88	9.14×10^{-9}	150

3.4.4.2　平面压缩下的 IF-Ti 铁多晶体

针对经历冷轧的 IF-Ti 铁多晶体（平均晶粒尺寸为 75μm），给出了用织构和存储能计算力学场变化的例子[ERI 03]。具有代表性的柱状多晶聚集体通过平面压缩变形了 40%。所用模型为 Asaro-Peirce-Teodosiu-Tabourot 单晶模型。

通过力学试验（拉伸、剪切和拉伸-压缩循环加载）或者从文献上获得的材料参数如下：弹性模量 $E=210$MPa，泊松比 $\nu=0.29$，$n=100$，$\dot{\gamma}_0=10^{-11}\text{s}^{-1}$，$\tau_0=20$MPa，$\rho_0=1.5\times10^{-11}\text{m}^{-2}$，$2y_c=8$nm，$K=41$。

将实验获得的压缩轴取向图与模拟结果进行比较，就可以验证所使用的模型和所选取的参数。即使可以看到存在一些差异，但晶体学织构和形貌学织构吻合得相当好（见图 3.14）。

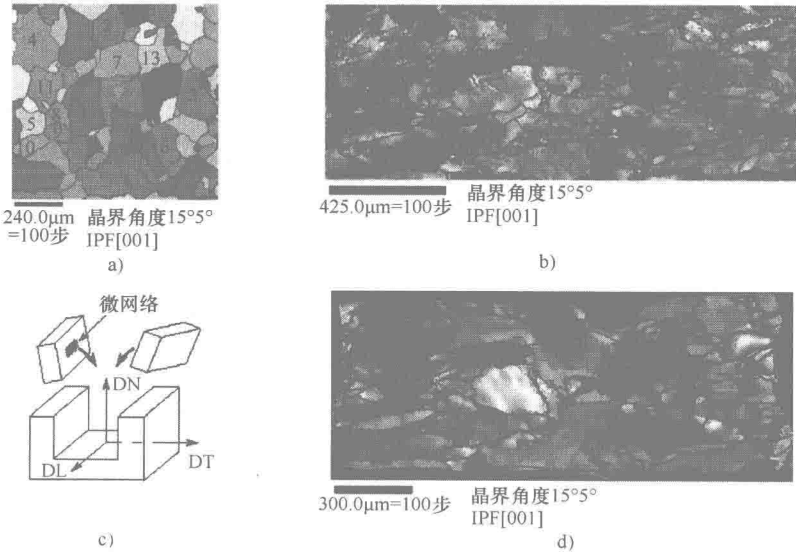


图 3.14　一个 IF-Ti 铁多晶聚集体的多晶模型（晶体 ECP-1）的验证：a）在两个实际分半样品中的一个样品中心通过 EBSD 分析建立的初始柱状多晶聚集体；b）在经历 40%变形后的实际样品的表面对压缩轴取向进行的 EBSD 测量；c）实验装置；d）经历 40%变形的多晶聚集体的有限元模拟[ERI 03]（获得该图的彩色版本，请访问 www.iste.co.uk/priester/grain.zip）。

图3.15 给出了计算的存储能、应力场和应变场，其中存储能与在40%变形条件下所计算的位错密度成正比例。

该模拟表明位错密度（存储能）最大值位于某些晶界的附近。变形在变形带处出现了局域化，在该种变形程度下，这种变形是晶界和结构效应（样品和载荷）共同作用的结果。

此处应变最大值似乎对应应力最小值。应力（包括外加应力和内部应力）仍然存在，但严重变形区域的应力被释放了。

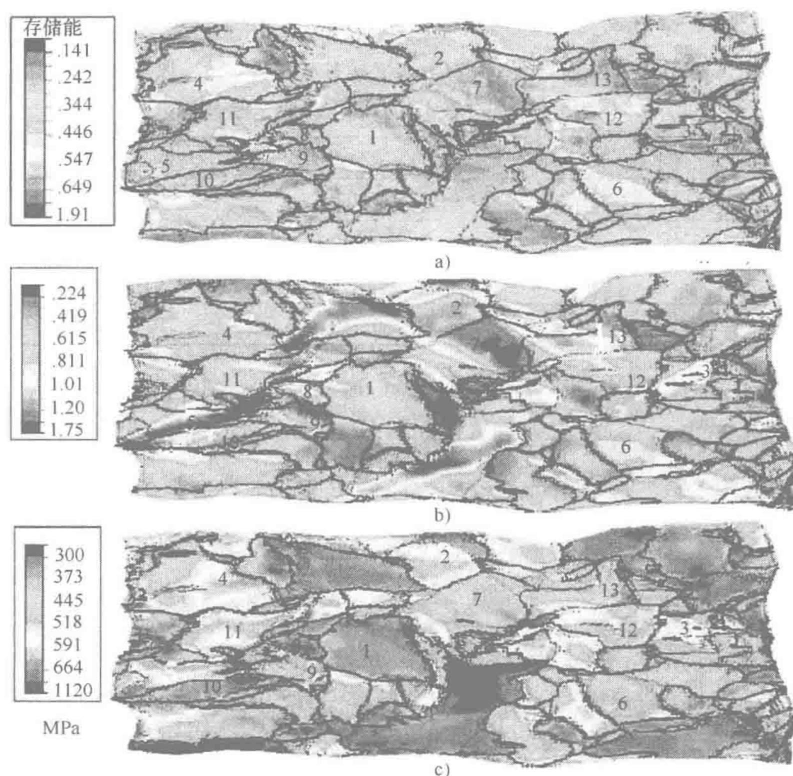


图3.15　a）存储能的分布；b）等效变形；c）等效应力[ERI 03]（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

3.5　Hall-Petch 定律及几何必须位错

3.5.1　定义

晶粒尺寸会强烈影响金属多晶体材料的弹性极限和硬化律的斜率。在20世纪50年代，Hall 和 Petch 提出了一个定律，用以解释塑性流动应力 σ_Y 作为平均

晶粒尺寸 d 的函数的演化规律，即

$$\sigma_Y = \sigma_0 + k_1 d^{-1/2} \tag{3.42}$$

式中，σ_0是晶格内的摩擦应力，考虑了溶质原子和沉淀析出相的影响；k_1是一个常数。对于一个给定的材料，这两个参数取决于变形程度。它们可以通过实验手段或者数值方法加以确定（见表 3.2）。

Hall-Petch 定律的起源在于由于位错塞积而导致的晶界处的应力集中。k_1的值取决于所研究的材料，似乎与材料弹性性能和它们的各向异性 $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{22})$ 有关。对于各向异性明显的材料来说，k_1值是很高的，见表 3.2。

表 3.2 对于 Al、Ni 和 Cu（依据 Hansen[HAN 05]）**以及 Ag**（依据 Aldrich[ALD 70]）**Hall-Petch 定律参数**

材料	G/MPa	b/nm	k_1/MPa·mm$^{-1/2}$	A
Al	26000	0.286	0.04	1.21
Ni	79000	0.249	0.16	2.37
Cu	45000	0.256	0.14	3.29
Ag	26000	0.289	0.19	3.13

许多研究者[ALD 70, ARM 62, ARM 70, HAN 04, KAS 95, KUH 89, THO 71, LOU 06]已经对 Hall-Petch 定律进行了评价和改进。该定律对于很小的晶粒尺寸（小于 20nm）的有效性目前是有争议的。实际上，其变形机制可能与晶体塑性的经典变形机制有很大的不同。

Hansen[HAN 04, HAN 05]已经研究了经受强烈塑性变形的材料。他提出了一个定律，即

$$\sigma_f = \sigma_0 + M\alpha G\sqrt{1.5\boldsymbol{b}(S_V\theta)_{LAB}} + k_1(\alpha)D_{HAB}^{-1/2} \tag{3.43}$$

式中，M 是泰勒系数；S_V是晶界表面积；$\boldsymbol{b}$ 是柏氏矢量；α 是调节系数；G 是剪切模量；D_{HAB}是晶粒尺寸。这个定律能够区分小角度晶界或亚晶界（取向差 θ 小于 15°）与大角度晶界（取向差 θ 大于 15°）之间的差异。公式（3.43）的第二项对应于变形期间形成的亚晶界。为了了解更为详细的内容，请参考该作者所写的两篇文章。

3.5.2 多晶中晶粒尺寸效应的模拟及与实验的比较

Hall-Petch 定律是宏观的，总体上考虑了位错微观结构的形成，甚至考虑了变形亚结构。有限元模拟不能描述晶粒的尺寸效应。实际上，晶粒尺寸和网格尺寸同样不能改变宏观局部力学场。使用经典力学描述这一效应是无能为力的。

在 20 世纪 90 年代，出现了一类新的多晶“非局部”（NL）模型。它的依据是 Nye[NYE 53]和 Kröner[KRO 58]更为早期的工作，但变形的协调性是借助有限变

换来表达的[ACH 00, BEA 95, BEA 00, CER 01, EVE 04]，使用了乘积 $\widetilde{F}=\widetilde{F}^{e}\widetilde{F}^{p}$ 来表示整体变换张量 $\widetilde{F}$。

如果 $\widetilde{A}=\widetilde{F}^{e-1}$，则可以给出一个可逆且可微的连续二阶量 $\widetilde{A}$ 的协调变形条件，即

$$(rot\widetilde{F}^{e-1})_{ij}=(\boldsymbol{\nabla}\wedge\widetilde{F}^{e-1})_{ij}=e_{irs}F^{e}_{js,r}=\alpha_{ij}(\text{见附录 B.4})$$

许多研究者定义了变形诱发的位错的平均柏氏矢量。这些位错适应了变形不协调性，称为几何必须位错（GND），以便区别于统计分布的位错，这些位错能够确保材料的变形程度达到最大。这种区别的依据是 Mughrabi 的工作[MUG 01, MUG 04, MUG 06]，他认为晶粒是一个双相材料，由一个对应于几何必须位错存储区域的多滑移硬区和一个包含随机分布位错 ρ_S^s 的软区（即晶粒核心）组成。

在实践中，计算位错密度张量 $\widetilde{\alpha}$ 更为容易。然而，目前不可能确定出该张量的九个分量。为了描述变形协调性的特征，Acharya 和 Beaudoin[ACH 00, ACH 02, BEA 00]定义了标量 λ^k，它表示滑移系（s）穿过以回路 C 为界限的表面 S 的几何必须位错密度。密度 λ^s 可以通过两个积分点之间的弹性变换梯度张量进行计算（见附录）。它们不同于由随机分布位错的增殖引起的位错密度 $\rho_S^s\approx\rho^s$。

Acharya[ACH 00]和后来的 Beaudoin[BEA 00]考虑了两种平均自由程 l 和 L。前者对应于位错的随机排列，则有 $l\propto(b/\rho_S^s)^{1/2}$。后者对应于"位错墙"排列，则有 $L\propto 1/\lambda^k$。这些研究者因此修改了位错密度演化表达式（3.25），将其变成了

$$\dot{\rho}^s=\frac{|\dot{\gamma}^s|}{b}\left(k_0\lambda^s+K\sqrt{\sum_{u\neq s}\rho^u}-g_c\rho^s\right)\tag{3.44}$$

第二种类型的内变量——几何必须位错密度 λ^s，直接与变形的不均匀性相联系，因此被添加到 ρ^s 上。几何必须位错是通过控制加工硬化的临界分切应力 τ_c^s 而引进硬化定律的，即

$$\tau_c^s=\tau_0+\sqrt{\sum_u a^{su}\rho^u(\lambda^u)}\tag{3.45}$$

基于以上这些考虑，人们已经提出了大量模型。这些模型在本构律的形式方面随研究者的不同而变化，这其中包括 Fleck 和 Hutchinson[FLE 97, FLE 03]、Acharya 和 Beaudoin[ACH 00]、Gurtin[GUR 02, GUR 03, GUR 05]、Meissonnier 和 Busso[MEI 01]和 Schwartz 等[SCH 10]。无论哪种情况，这些模型都考虑了晶粒尺寸，如图 3.16 所示。

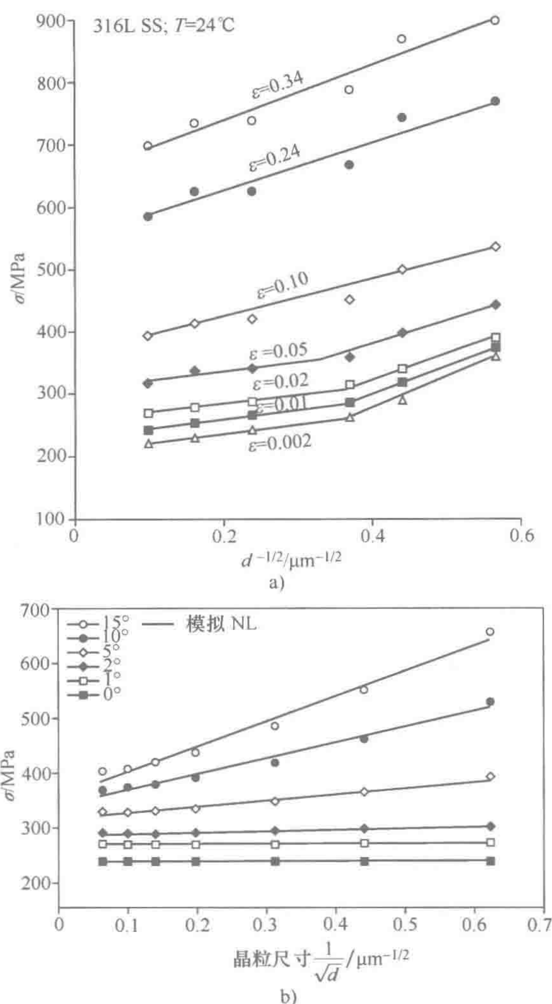


图 3.16 a）316LN 合金的流动应力与晶粒尺寸的函数变化关系[KAS 95]；b）316L 合金的计算流动应力（通过数值模拟计算）与晶粒尺寸的函数变化关系[SCH 11]。

举例来说，图 3.17 描述了图 3.9a 所示的 316L 合金三维多晶聚集体的四分之一表面层。该图描述了两种模拟，一个是非局部塑性变形的模拟（NL），其中的三维多晶聚集体就是图 3.11 所示的一个，另一个是非局部塑性变形的模拟（NL，D10），对应于相同的多晶聚集体，网格也相似，只是放大了 10 倍。两个多晶聚集体的晶粒尺寸在 5 ~ 50μm 范围内变化。多晶聚集体在单向拉伸加载下发生 15% 的变形。其网格是由具有八个积分点的立方体单元（4μm × 4μm × 4μm）组成的。

虽然网格单元内的变形分布并没有表现出太大的区别，但 NLD10 多晶聚集体的主变形 ε_{equ} 图要比 NL 图更均匀（见图 3.17）。相反，NL 和 NLD10 之间的应力（见图 3.18）差异显著增加，其应力分布图如图 3.19 所示。NLD10 的应力场要比 NL 更不均匀，其最大值增加了 400MPa。这些结果和实验是一致的。根据模拟结果，几何必须位错（GND）的平均自由程限制了位错的运动，应力场无法再进行释放。实际上，像晶界滑动等其他机制可能会起作用。而且，快速损伤的出现限制了这些小晶粒尺寸材料的塑性。

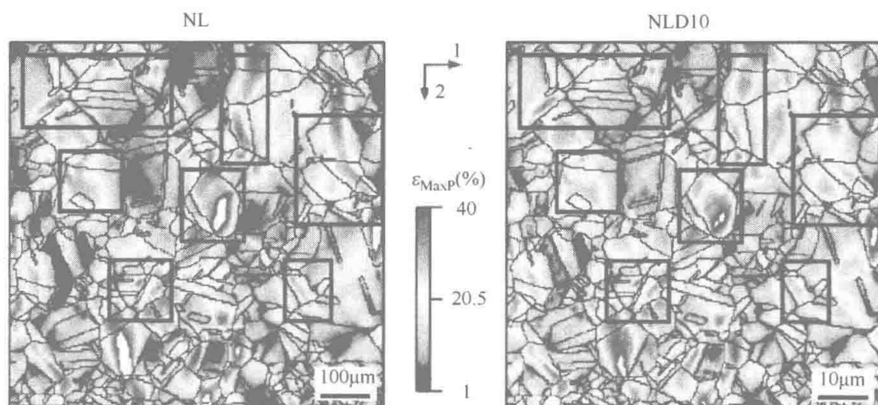


图 3.17　NL 和 NLD10 三维多晶聚集体表面层的主变形图

（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

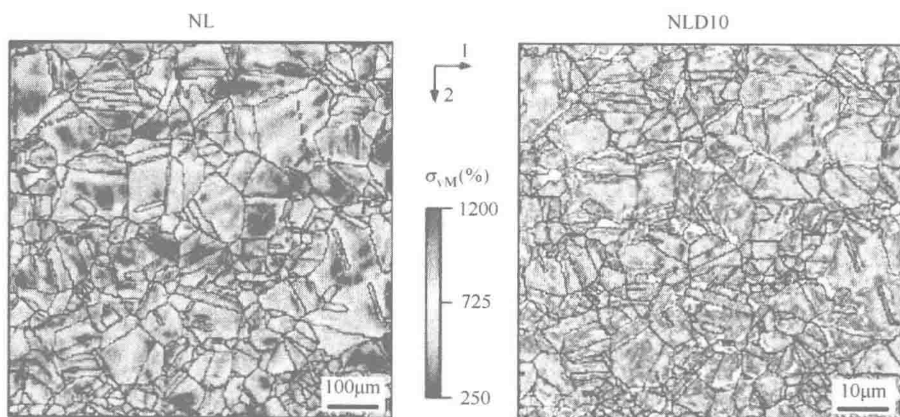


图 3.18　NL 和 NLD10 三维多晶聚集体表面层的等效应力图

（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

值得注意的是，连续介质（Cosserat 介质）的广义力学已经应用于多晶聚集体[FOR 06,ZEG 07b]。这一理论能够解释晶粒的尺寸效应。然而，在这种方法中涉及

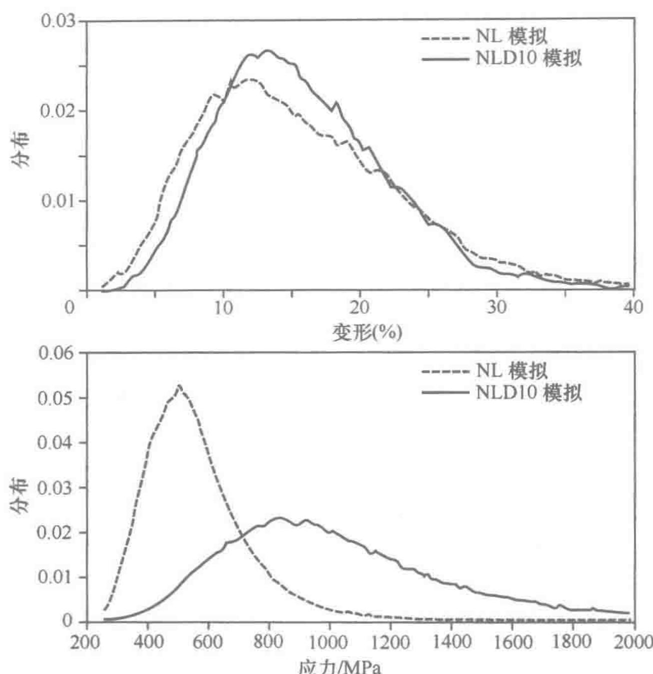


图 3.19 NL 和 NLD10 三维多晶聚集体表面层的最大主变形和等效应力分布图。力学场的不均匀性可由分布图的中间高度的宽度值来度量。

的大量材料参数是难以进行量化的。

3.6 变形和再结晶中的亚晶界和晶界

根据一般定义，取向差在 0° ~15°范围内的亚晶界的形成来自于两个方面，一方面是通过低温变形期间发生的晶粒碎化来实现，另一方面是通过高温变形期间的晶粒碎化和回复来实现。晶粒碎化成许多区域碎片就是几种机制作用的结果，由于多晶体的复杂性，对其加以定义几乎是不可能的。这一现象已经在多晶体的表面观察到了，而且更常在柱状多晶体的表面观察到，柱状多晶体为这种分析和观察提供了简化条件。

3.6.1 变形亚晶界和晶界

大量研究者[BEC 95, BHA 01, EIR 04, HOC 01, REY 80, REY 82]已经对区域碎片进行了研究，它优先出现在具有多滑移取向的晶粒中。虽然区域系统之间的相互作用非常大，但各个系统之间很难相互穿透，因而可以建立稳定的界面（见图 3.20）。

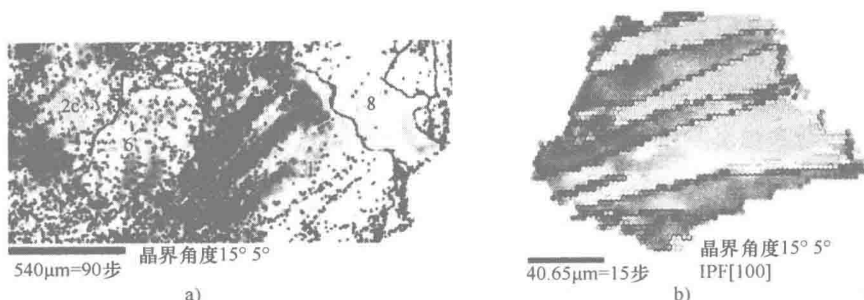


图3.20 交替取向区域的形成。a）压缩变形40%的柱状晶粒铝多晶体[BHA 01]；b）平面压缩60%的柱状晶粒铁的模拟（多晶模型）（图3.14中的晶粒3）。**取向差为40°[ERI 04]**

（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

由于塑性变形的转动和晶格转动，所产生的区域碎片逐渐形成一定的取向。各区域之间的取向差可以采用EBSD技术进行测量，这其中包括Bhattacharyya[BHA 01]对于柱状晶粒铝多晶体所做的工作。这类多晶体由于存在自由表面，就会发生强烈的晶间转动。有限元模拟[ERI 04]已经能够部分地解释这些区域的形成机制。

3.6.2 再结晶亚晶界

3.6.2.1 概述

亚晶粒和晶界的形成大部分是源于变形后的热处理或者热加工期间所发生的热机械处理。前者属于静态再结晶现象。后者属于连续动态再结晶（CDRX）或不连续动态再结晶（DDRX）。这些再结晶机制已经得到了广泛的研究[HUT 92, JON 94, MON 09]。Humphreys和Hathely[HUM 04]编写的著作已经对再结晶进行了全面的总结。虽然有限元模拟（FEM）的第一次尝试是涉及静态再结晶[ERI 03, ROL 01, SOL 01]和连续动态再结晶[GOU 03]的，但在本章中，我们将只介绍最近采用有限元法对不连续动态再结晶机制的模拟[SOL 09, THE 08]。

动态再结晶可以采用单向热压缩应力-应变图加以体现。应力-应变图表现出了一个硬化阶段，并出现了一个应力最大值，然后是一个对应稳态阶段的应力平台区。在最大值和稳态值之间，可以看到应力下降（连续动态再结晶情况）或应力波动（不连续动态再结晶情况）。

应力-应变图的形状取决于温度和变形速率。在低温和高变形速率下，可以看到一个单一的略有增加的应力峰值，这种现象对应于连续动态再结晶。在高温和低变形速率下，可以看到几个应力峰值，这种现象对应于不连续动态再结晶。对这两种极端情况之间的再结晶，很难确定其性质。连续动态再结晶机制

也取决于晶粒尺寸 D_0。以下两种情况是普遍认同的：一方面，如果在稳态阶段获得的最终晶粒尺寸 $D_s < D_0/2$，则再结晶会以项链机制发生，再结晶晶粒会逐渐侵入初始晶粒，并一直进行变形。这种机制首先引起了流动应力的降低，然后使其进入稳态阶段。另一方面，如果晶粒尺寸 $D_s > D_0/2$，则先形成的再结晶晶粒的长大就会由于它们彼此之间的相互作用而受到限制。先形成的再结晶晶粒会导致流动应力的降低，但不会达到稳态阶段的晶粒尺寸 D_s。因此，会发生进一步的硬化，直到进一步发生再结晶。因而应力-应变曲线就会表现出一系列的峰值，硬化和再结晶同步发生变化（即发生了不连续动态再结晶）。

在所有情况下，再结晶（包括静态再结晶和动态再结晶）会引起三种机制的发生，即回复、晶粒形核和晶粒长大。这些机制可以采用一套目前已经接受的定律来加以描述，但是需要大量的参数。

3.6.2.2 不连续动态再结晶的数值模拟

不连续动态再结晶的数值模拟是建立在基于有限元法的塑性变形模拟和基于蒙特卡罗（Monte Carlo）或元胞自动机（Cellular Automata）法的再结晶模拟相互耦合的基础之上的，其晶粒网格是以图 3.21 的形式进行复制的。经历每个变形阶段之后，有限元多晶塑性模型都要引起位错密度的局部变化以及晶粒内部的重新取向。因此可以得出多晶聚集体内任意一点的位错密度 ρ，因而可以获得存储能的密度为

$$E_{sto} = 1/2\mu b^2\rho \tag{3.46}$$

另外还可以获得具有新变形亚晶界的多晶聚集体内的局域化以及它们的晶体取向差。

晶界能可以按下式计算

$$E_{gb}^{s} = \sum_{s'} \gamma^{ss'} \tag{3.47}$$

上式取决于位置（s）和相邻的（s'）之间取向差 $\theta^{ss'}$。其能量由 Read-Shockley 关系式给出，即

$$\gamma^{ss'} = \begin{cases} \gamma_m \dfrac{\theta^{ss'}}{\theta^*}\left[1 - \ln\left(\dfrac{\theta^{ss'}}{\theta^*}\right)\right] & (\theta^{ss'} \leqslant \theta^*) \\ \gamma_m & (\theta^{ss'} \geqslant \theta^*) \end{cases} \tag{3.48}$$

式中，γ_m是大角度晶界能；θ^*是亚晶界取向差极限值（任意取为 15°）；$\theta^{ss'}$是两个相邻位置（s）和（s'）之间的晶粒取向差。

无论再结晶的类型如何，都要经历三个主要阶段，即晶核的形成，然后是晶粒的长大，最终是回复。

1. 晶粒形核

形核发生在高存储能的位置，即发生在接近于晶界的地方。位置（s）处的

存储能可以作为该位置处的全部位错密度的函数进行数值计算，即

$$E_{\text{sto}}^{s}=\frac{1}{2}\mu b^{2}\rho^{\text{tot}}V \tag{3.49}$$

式中，V 是位置（s）处的体积。

如果满足下面的条件，则认为位置（s）是一个形核的核心，即

$$E_{\text{sto}}^{s}\geqslant E_{\text{threshold}} \tag{3.50}$$

$E_{\text{threshold}}$是任意固定值。

如果位置（s）是一个形核的核心，则其晶体学取向不变，而且它的存储能取值为 E_{rec}，与一个再结晶晶粒内的位错密度 ρ_{rec} 相对应。

2. 晶粒长大

为了使晶粒能够长大，必须存在一个形核核心或一个已经再结晶的位置。然而，对于一个在第 $N-1$ 循环已经再结晶的位置，如果其在第 N 循环已经经历了低温变形，则其在第 N 个再结晶阶段能够继续长大，这样就引进了一个 E_{lim} 值。核心（s）的长大速率取决于（s）与相邻的（s'）之间的界面迁移率 $M^{ss'}$。该长大速率为

$$V=-M^{ss'}\Delta E^{s} \tag{3.51}$$

$$M^{ss'}=M_{m}\left[1-\exp\left(-\frac{\theta^{ss'}}{10}\right)^{3}\right] \tag{3.52}$$

式中，M_m 是大角度晶界的迁移率（取向差用度表示）。为了获得大角度晶界的迁移率和小角度亚晶界的迁移率，这里将系数确定为 10。

驱动力 ΔE^{s} 对应初始状态和最终状态之间系统能的变化（见图 3.21）。

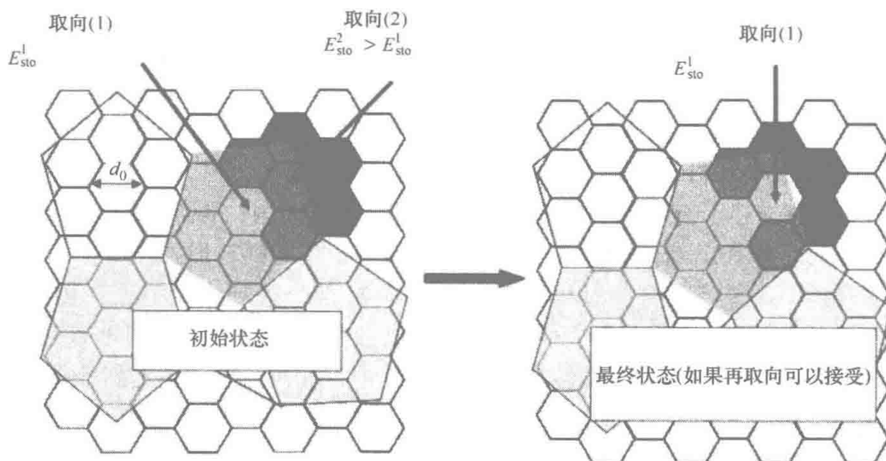


图 3.21　驱动力 ΔE^{s} 计算方式的示意图，六边形中心对应于相应的位置。

该驱动力由两项组成，即

$$\Delta E^s = \Delta E^s_{gb} + \Delta E^s_{sto} \tag{3.53}$$

式中，ΔE^s_{sto}是变形状态和再结晶状态之间存储能的变化；ΔE^s_{gb}是晶界迁移过程中与位置 2 的取向变化相关的晶界能的变化。

晶界能 E^s_{gb}是参考位置与它的六个邻居之间的取向差的函数，即

$$\Delta E^s_{gb} = \frac{1}{d_0}\sum_{s'} \gamma^{ss'} \tag{3.54}$$

式中，d_0对应参考位置的尺寸；$\gamma^{ss'}$由公式（3.48）给出。

如果该驱动力是正的，则位置（s）保持初始取向不变。如果该驱动力是负的，则再取向的概率要通过假设晶界的迁移率满足下面的关系加以计算，即

$$v = -M\Delta E^s \tag{3.55}$$

概率 P 就是晶界在一个时间增量 t_{inc}上的尺寸为 d_0的一个元胞范围内迁移的相对距离 d，则有

$$P = \frac{d}{d_0} = \frac{-M\Delta E^s t_{inc}}{d_0} \tag{3.56}$$

对于每个位置，该概率用六个可能的再取向加以计算（每个元胞有六个邻居），只有具有最高概率的再取向才能够保留下来。所有的概率都被计算出来后，只有概率大于一个给定数的那些位置才能发生有效的再取向，则显微组织就发生了更新。

3. 回复

回复可以看作是非再结晶位置的存储能的降低。它导致了位错密度的减小，但没有改变晶粒的取向。所选择的动力学关系为

$$E_{sto}(t_n) = E_{sto}(t_{n-1})\exp\left(-\frac{t_{inc}}{t_{res}}\right) \tag{3.57}$$

式中，$E_{sto}(t_n)$ 和 $E_{sto}(t_{n-1})$ 分别是 t_n和 t_{n-1}时刻存储的能量。

4. 变形模型和再结晶模型的耦合

3.3.1 节描述了有限元多晶模型。在很长一段时间内，再结晶模型使用的都是经典公式，现在已经修正为变形模型与再结晶模型的耦合形式。

涉及这两个模型的每个过程都近似地看成为 N 个循环中的一个。因此模拟是由 N 个变形-再结晶循环组成的。在第 N 个再循环期间，当变形增量达到 $\Delta\varepsilon$ 时，变形模型就会向再结晶模型转换，在本例中，变形增量 $\Delta\varepsilon$ 选作 5%。变形增量越小，所定义的应力-应变曲线越精确。对再结晶模型所定义的时间步长 $t_{inc} = t/n$，可以通过再结晶模型的步数 n 进行设置，时间 t 可由 $\Delta\varepsilon/\dot{\varepsilon}$ 加以确定。在 t_{inc}期间，晶界迁移的距离为 d，将其与该位置处的初始尺寸 d_0进行比较，步数必须足够大才能保证 d 仍然小于 d_0。

一个再结晶模型向下一个再结晶模型的转换（即第 N 个循环向第 $N+1$ 个循环转换）就更为复杂。再结晶模型通过下面两种方式为有限元网格的每个高斯点提供变形模型，即新的晶体学取向和新的位错密度。

问题在于正确地管理两个网格之间的衔接。为了了解这方面的更多内容，请参考 Thébaule[THE 08,THE 09]的研究工作。

5. 镍基超合金锻造过程模拟实例

图 3.22 给出的是 UDIMET 720 的锻造模拟结果。该合金由两个相 γ 和 γ' 组成。γ 相是基体，而 γ' 相形成沉淀。在变形模型中对两个相都进行了考虑。在再结晶阶段，γ 相经历了再结晶和回复，而 γ' 相只经历了回复。

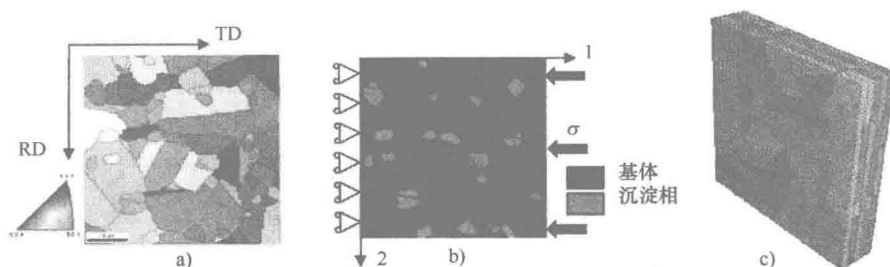


图 3.22　a）挤压多晶聚集体的取向图；b）两个相的限制条件及可视化；c）由四个相同层形成的多晶聚集体[THE 08]。

6. 参数选择

表 3.3 给出了模拟变形和再结晶时使用的参数以及两者之间的耦合参数。它们是通过使用扫描电镜和透射电镜进行实验观察以及不同变形速率和变形温度下的平面压缩曲线的逆向识别而获得的。

表 3.3　再结晶模拟中使用的参数

有限元模型			再结晶模型		耦　合	
相	γ	γ'			$\Delta\varepsilon$	
E/GPa	126	129	E_{lim}/(mJ/mm^2)	0.15	ΔE	10^{-2}
v	0.3	0.3	$E_{threshold}$/(mJ/mm^2)	变化的	t_{inc}/s	5×10^{-2}
a^{su}	8×10^{-3}	8×10^{-5}	γ_m/(mJ/mm^2)	2.5×10^{-4}		
$\dot{\gamma}_0$	5×10^{-5}	10^{-5}	M_m/(mm^4/mJ/s)	10^{-2}		
N	6.2	100	E_{res}/(mJ/mm^2)	0.02		
g_c/nm	10	10	t_{res}/s	5		
K	100	100	E_{rec}/(mJ/mm^2)	2×10^{-5}		
τ_0	5.5	5	ρ_{rec}/mm^{-2}	1.2×10^{-4}		
ρ_0	10^{14}	10^{13}	d_0/μm	0.6		
d	10	33	θ^*/(°)	15		
b/nm	0.26	0.26				

图 3.23 给出了实验和模拟的平面压缩曲线。硬化对应于变形增量（5%），而再结晶导致了应力值的下降。图 3.24 给出了一个由五个相同单元层构成的柱状多晶聚集体的再结晶循环。取向图是在 UDIMET 720 的一个区域内使用 EBSD 分析得到的。

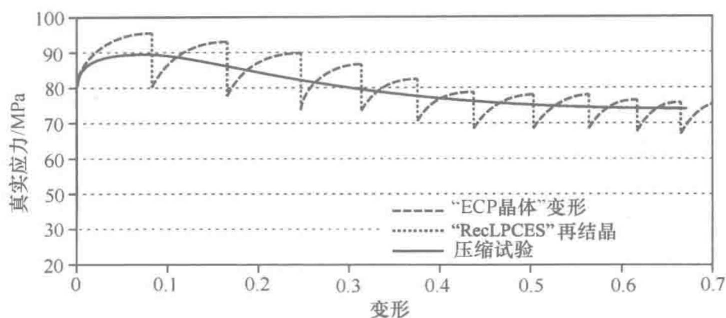


图 3.23　10 个变形-再结晶循环所采用的方法[THE 08]

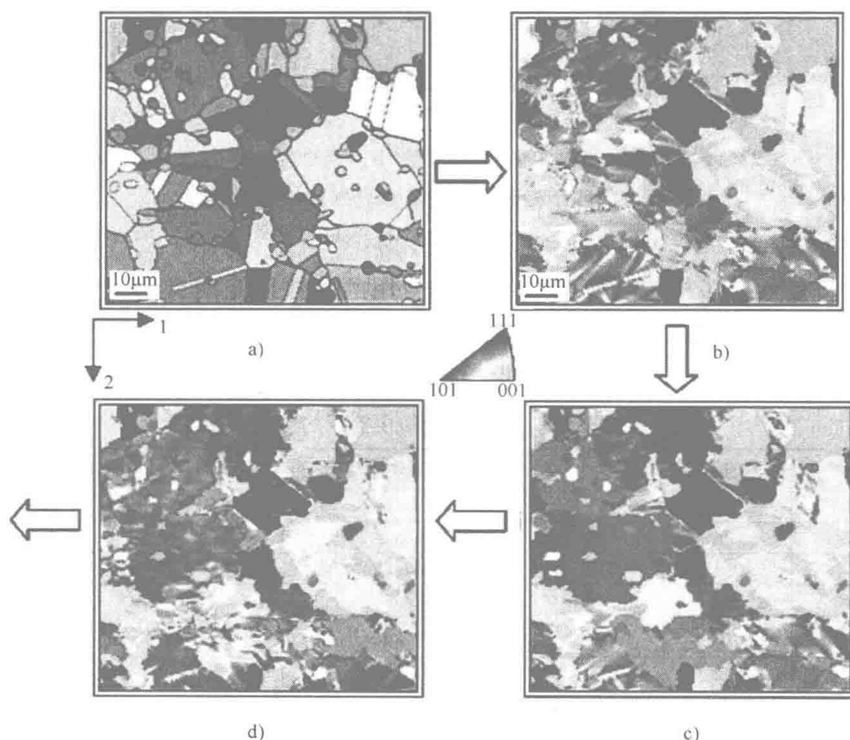


图 3.24　锻件轴向取向图的变化。a）初始多晶聚集体；b）5%的变形；c）再结晶；d）5%变形[THE 08]（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

这一类型的模拟也已经应用于一个不均匀的多晶聚集体（UDIMET 720），该多晶聚集体由小晶粒区和大晶粒区组成（见图 3.25），以便能够检验不同区域

之间再结晶的差异。

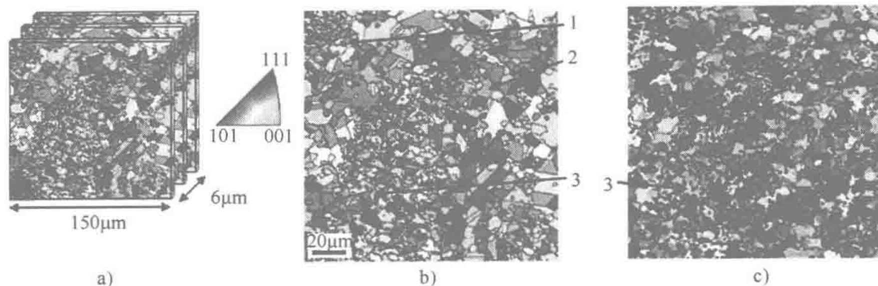


图3.25 一个 UDIMET 720 多晶聚集体锻造过程中的动态再结晶模拟。a) 多晶聚集体；b) 初始晶粒取向；c) 10 个变形-再结晶循环之后的再结晶多晶聚集体[THE 09]（获得该图的彩色版本，请访问 www. iste. co. uk/priester/grain. zip）。

从模拟结果可以看出，大晶粒在10个循环之后发生了连续动态再结晶。小晶粒由于晶界受到沉淀相的钉扎，很少发生变化，这与实际情况是一致的。相反，多晶聚集体最终表现出了锻造织构，而且与实验获得的织构是不同的，所模拟的晶体学取向差也没有呈现出与晶界 Σ3 相对应的 60°取向差。因此，似乎再结晶孪晶起到了一个至关重要的作用，但在本模型中并没有考虑。

3.7 结论

晶界以及晶粒的性质和尺寸控制着多晶体的整体力学行为和局部力学行为。由于变形的不协调性以及这种不协调性所产生的内应力，晶界会诱发强烈的晶内和晶间不均匀。在宏观尺度和介观尺度上，晶界可以用它们分隔的晶粒之间的取向差以及它们在多晶体内相对于外加应力的位置加以表征。基于有限元法的研究多晶体的手段是有效的工具，只要它们在实验上是有效的，就有助于理解变形机制，能够更好地观察和预测局部力学行为。

不要忘记，描述局部力学场的目标就是预测材料的冷损伤。然而，为了理解晶界上和晶界附近的损伤，有必要在微观尺度上考虑晶界的厚度、晶界的粘着程度、晶界自身的能量以及晶界与基体位错之间的相互作用。为了预测诱发微裂纹的高度局域化的应力，我们有必要通过实验和模拟之间的转换来关注离散位错和原子尺度。微观尺度和宏观尺度之间的转换是目前研究所重点关注的内容，实现起来并不简单，但对于理解晶界效应来说是必要的。另一个重要的问题是热机械过程（如再结晶），它可能会导致新的结构产生，这必须加以考虑。这一领域也依赖于同样的实验和模拟，但在微观尺度和宏观尺度上的转换还有待解决。

3.8 参考文献

[ACH 00] ACHARIA A., BASSANI J.L., "Lattice incompatibility and gradient theory of crystal plasticity", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48, p. 1565-1595, 2000.

[ALD 70] ALDRICH J.W., ARMSTRONG R.W., "Grain size dependence of yield, flow and fracture stress of commercial purity silver", *Metallurgical Transactions*, 1, p. 2547, 1970.

[ARM 62] ARMSTRONG R.W., CODD I., DOUTHWAITE R.M., PETCH R.M., "The plastic deformation of polycrystalline aggregates", *Philisophical Magazine*, 7, p. 45-58, 1962.

[ARM 70] ARMSTRONG R.W., "The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials", *Metallurgical Transactions*, 1, p. 1169-1176, 1970.

[ASA 77] ASARO R.J., RICE J.R., "Strain localization in ductile single crystals", *Journal of Mechanics Physics of Solids*, 25, p. 309-338, 1977.

[ASA 79] ASARO R.J., "Geometrical effects in the inhomogeneous deformation of ductile single crystals", *Acta Metallurgica*, 23, p. 445-453, 1979.

[ASH 70] ASHBY M.F., "The deformation of plastically non-homogeneous materials", *Philosophical Magazine*, 21, p. 399-424, 1970.

[BAR 01a] BARBE F., DECKER L., JEULIN D., CAILLETAUD G., "Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates, Part 1: F.E. model", *International Journal of Plasticity*, 17, p. 513-536, 2001.

[BAR 01b] BARBE F., FOREST S., CAILLETAUD G., "Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates, Part 2: Results", *International Journal of Plasticity*, 17, p. 537-563, 2001.

[BEA 95] BEAUDOIN A.J., DAWSON P.R., MATHUR K.K.., KOCKS U.F., "A hybrid finite element formulation for polycrystal plasticity with consideration of macrostructural and microstructural linking", *International Journal of Plasticity*, 11, p. 501-521, 1995.

[BEA 00] BEAUDOIN A., ACHARYA A., CHEN S. R., KORZEKWA D.A., STOUT M.G., "Consideration of grain-size effect and Kinetics in the plastic deformation of metal polycrystals", *Acta Materiala*, 48, p. 3409-3423, 2000.

[BEC 95] BECKER R., PANCHANADEESWARAN S., "Effect of grain interactions on deformation and local texture in polycristals", *Acta Metallurgica and Materiala*, 43, p. 2701-2719, 1995.

[BHA 01] BHATTACHARYYA A., EL-DANAF E., KALIDINDI S., DOHERTY R., "Evolution of grain scale microstructure during large strain simple compression of polycrystalline aluminium with quasi-columnar grains: OIM measurements and numerical simulations", *International Journal of Plasticity*, 17, p. 861-883, 2001.

[CAI 87] CAILLETAUD G., Une approche micromécanique phénoménologique du comportement inélastique des métaux, PhD thesis, University of Paris 6, 1987.

[CAI 94] CAILLETAUD G., PILVIN P., "Identification and inverse problems related to material behaviour", *Proceedings of the International Seminar on Inverse problems*, 79-86, Clamart, France, 1994.

[CÉD 08] CÉDAT D., Etudes expérimentale et numérique du comportement mécanique d'un composite métal-céramique: MoTiC30%, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2008.

[CER 01] CERMELLI P., GURTIN M.E., "On the characterization of geometrically necessary dislocations in finite plasticity", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49, p. 1539-1568, 2001.

[DEP 04] DÉPRÉS C., ROBERTSON C.F., FIVEL M.C., *Materials Science and Engineering*, A 387-389, p. 288-291, 2004.

[DEP 08] DÉPRÉS C., FIVEL M., TABOUROT L., "A dislocation-based model for low amplitude fatigue behaviour of face-centred cubic single crystals", *Scripta Materialia*, 58, p. 1086-1089, 2008.

[DEV 06] DEVINCRE B., KUBIN L., HOC T., "Physical analyses of crystal plasticity by DD simulation", *Scripta Materialia*, 54, p. 741-746, 2006.

[ERI 03] ERIEAU P., Etude expérimentale et analyse numérique de l'influence des hétérogénéités induites par la déformation à froid, sur la recristallisation primaire d'un acier IF-Ti, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2003.

[ERI 04] ERIEAU P., REY C., "Modeling of deformation and rotation bands and of deformation induced grain boundaries in IF steel aggregate during large plane strain compression", *International Journal of Plasticity*, 20, 1763-1788, 2004.

[ESH 57] ESHELBY J.D., "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems", *Proceedings of the Royal Society of London*, A 376, 1957.

[EVE 04] EVERS L.P., BREKELMANS W.A.M., GEERS M.G.D., "Scale dependent crystal plasticity framework with density and grain boundary effects", *International Journal of Solids and Structures*, 41, p. 5209-5230, 2004.

[FEA 99] FEAUGAS X., "On the origin of the tensile flow stress in stainless steel 316L at 300 K, back stress and effective stress", *Acta Materialia*, 47, p. 3617-3632, 1999.

[FEA 04] FEAUGAS X., GAUDIN C., "Ratchetting process in stainless steels AISI

316L at 300 K: an experimental investigation", *International Journal of Plasticity*, 20, p. 643-662, 2004.

[FLE 94] FLECK G. M., MULLER G.M., ASHBY M.F., HUTCHINSON J.W., "Strain gradient plasticity; theory and experiment", *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, p. 475-487, 1994.

[FLE 97] FLECK N.A., ASHBY M.F., HUTCHINSON J.W., "Strain gradient plasticity", *Advances in Applied Mechanics*, 33, p. 295-361, 1997.

[FLE 03] FLECK N.A., ASHBY M.F., HUTCHINSON J.W., "The role of geometrically necessary dislocations in giving materials strengthening", *Scripta Materialia*, 48, p. 179-183, 2003.

[FOR 06] FOREST S., *Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes*, Transvalor presses des Mines de Paris, Paris, 2006.

[FRA 82] FRANCIOSI P., ZAOUI A., "Multi-slip tests on copper crystals: a junction hardening effect", *Acta Metallurgica*, 30, p. 2141-2151, 1982.

[FRA 83] FRANCIOSI P., "Glide mechanisms in B.C.C. crystals: an investigation of the case of iron through multi-slip and latent hardening tests", *Acta Metallurgica*, 31, p. 1331-1342, 1983.

[GOU 03] GOURDET S., MONTHEILLET F., "A model of continuous dynamic recrystallization", *Acta Materiala*, 57, p. 2685-2699, 2003.

[GUR 02] GURTIN M.E., "A gradient theory of single-crystals viscoplasticity that account for geometrically necessary dislocation", *Journal of Mechanics and Solids*, 50, p. 5-32, 2002.

[GUR 03] GURTIN M.E., "On framework for small-deformation viscoplasticity: free energy, microforces, strain gradients", *International Journal of Plasticity*, 19, p. 47-90, 2003.

[GUR 05] GURTIN M.E., ANAND L., "The decomposition F=FeFp, material symmetry and plastic irrotationality for solids that are isotropic-viscoplastic or amorphous", *International Journal of Plasticity*, 21, p. 1686-1719, 2005.

[HAN 04] HANSEN N., "Hall-Petch relation and boundary strengthening", *Scripta Materiala*, 51, p. 801-806, 2004.

[HAN 05] HANSEN N., "Boundary strengthening in underformed and deformed polycrystals", *Material Science and Engineering*, A 409, p. 39-45, 2005.

[HAU 61] HAUSER J.J., CHALMERS B., "The plastic deformation of FCC bicrystals", *Acta Metallurgica*, 9, p. 802-816, 1961.

[HIL 65] HILL R., "Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals", *Journal of Mechanics Physics Solids*, 13, p. 89-1001, 1965.

[HIR 72] HIRTH J.P., "The influence of grain boundaries on mechanical properties", *Metallurgical Transactions*, 3, p. 3047-3067, 1972.

[HOC 01] HOC T., REY C., RAPHANEL J.L., "Experimental and numerical analysis of localization during sequential test for an IF-Ti steel", *Acta Materiala*, 49, p. 1835-1846, 2001.

[HOO 67] HOOK R.F., HIRTH J.P., "The deformation behaviour of isoaxial bicrystals of Fe-3%Si", *Acta Metallurgica*, 15, p. 535-551, 1967.

[HUM 04] HUMPHREYS F.J., HATHERLY M., *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd edition, Elsevier, Oxford, 2004.

[HUT 92] HUTCHINSON W.B., "Nucleation of recrystallisation", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27, p. 1471-1575, 1992.

[JON 84] JONAS J.J., "Dynamic recrystallization", *Scientific Curiosity or Industrial Tool Materials Science and Engineering*, A 184, p. 155-165, 1994.

[KAS 95] KASHYAP B.P., TANGRY K., "On Hall-Petch relationship and substructural evolution in type 316L stainless steel", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, p. 3971-3981, 1995.

[KOC 75] KOCKS U.F., ARGON A.S, ASHBY M.F., "Thermodynamics and kinetics of slip", *Progress in Materials Science*, 19, Pergamon Press Oxford, 1975.

[KOC 76] KOCKS U.F., "Laws for work hardening and low-temperature creep", *Journal of Engineering Materials and Technology*, p. 76-85, 1976.

[KOK 02] KOK S., BEAUDOIN A.J., TORTORELLI D.A., "A polycrystal plasticity model based on the mechanical threshold", *International Journal of Plasticity*, 18, p. 715-741, 2002.

[KRO 58] KRÖNER E., *Konstinuumstheorie der versetzungen und eigenspannungen. In Ergebnisse der angewanten mathematik*, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

[KUB 78] KUBIN L.P., LOUCHET F., VESELY D., "Description of low-temperature interstitial hardening of the BCC lattice from in situ experiments", *Philosophical Magazine*, A 38, p. 205-221, 1978.

[KUH 89] KUHLMANN-WILSDORF D., "Theory of plastic deformation: properties of low energy dislocation structures", *Material Science Engineering*, A 113, p. 1-41, 1989.

[LIB 07] LIBERT M., Etudes expérimentales et numériques de l'effet des mécanismes de plasticité sur la rupture fragile par clivage dans les aciers faiblement alliés, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2007 (http://tel.archives-ouvertes.fr).

[LIB 10] LIBERT M., VINCENT L., MARINI B., REY C., "Towards a modeling of RPV steel brittle fracture using plasticity computation on polycrystalline aggregates", *Journal of Nuclear Materials*, 406, p. 91-96, 2010.

[LIN 97] LINEAU C., Analyse expérimentale de la déformation plastique d'un polycristal d'acier. Comparaison avec des simulations de modèles polycristallins, PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1997.

[LOU 06] LOUCHET F., WEISS J., RICHETON T., "Hall-Petch Law Revisited in Terms of Collective Dislocation Dynamics", *Physical Review Letters*, 97, p. 075504, 2006.

[MA 06] MA A., ROTERS F., RAABE D., "On the consideration of interaction between dislocations and grain boundaries in crystal plasticity finite element modeling: theory, experiments and simulation", *Acta Materialia*, 54, p. 2181-2194, 2006.

[MA 07] MA A., ROTERS F., RAABE D., "A dislocation density based on constitutive law in BCC materials in crystal plasticity FEM", *Computation Material Science*, 39, p. 91-95, 2007.

[MAN 73] MANDEL J., "Equations constitutives et directeurs dans les milieux plastiques et viscoplastiques", *International Journal Solids Structures*, 9, p. 725-740, 1973.

[MEC 81] MECKING H., KOCKS U.F., "Kinetics of flow and strain hardening", *Acta Metallurgica*, 29, p. 1865-1875, 1981.

[MEI 01] MESSONNIER F.T., BUSSO E.P., O'DOWD N.P., "Finite element implementation of a generalised non-local rate-dependent crystallographic formulation for finite strains", *International Journal of Plasticity*, 17, p. 601-640, 2001.

[MON 09a] MONTHEILLET F., LURDOS O., DAMMAME G., "A grain scale approach for modeling steady state discontinuous dynamic recrystallization", *Acta Materiallia*, 57, p. 1602-1612, 2009.

[MON 09b] MONTHEILLET F., "Métallurgie en mise en forme à chaud", *Techniques de l'Ingénieur*, M3031, 2009.

[MUG 88] MUGHRABI H., "Dislocation clustering and long range stresses in monotonally and cyclically metals crystals", *Revue de Physique Appliquée*, 23, p. 367-379, 1988.

[MUG 01] MUGHRABI H., "The effect of geometrically necessary dislocations on the flow stress of deformed crystals containing a heterogeneous dislocation distribution", *Materials Science and Engineering*, A319-321, p. 139-143, 2001.

[MUG 04] MUGHRABI H., "On the current understanding of strain gradient plasticity", *Materials Science and Engineering*, A387-389, p. 209-213, 2004.

[MUG 06] MUGHRABI H., "Dual role of deformation-induced geometrically necessary dislocations with respect to lattice plane misorientations and/or long range internal stresses", *Acta Materialia*, 54, p. 3417-3427, 2006.

[MUS 85] MUSSOT P., REY C., ZAOUI A., "Grain boundary sliding and strain incompatibility", *Res Mechanica*, 14, p. 69-79, 1985.

[NYE 53] NYE J.F., "Some geometrical relations in dislocated solids", *Acta Metallurgica*, 1, 153-162, 1953.

[OSI 07] OSIPOV, N., Génération de microstructures bainitiques, PhD thesis, École des Mines de Paris, 2007.

[PEI 82] PEIRCE D., ASARO R.J., NEEDLEMAN A., "An analysis of nonuniform and localized deformation in ductile single crystal", *Acta Metallurgica*, 30, p. 1087-1119, 1982.

[PEI 83] PEIRCE D., ASARO R.J., NEEDLEMAN A., "Material rate dependence and localized deformation in crystalline solids", *Acta Metallurgica*, 31, p. 1951-1976, 1983.

[QUE 09] QUEYREAU S., MONNET G., DEVINCRE B., "Slip systems interactions in a-iron determined by dislocation dynamic simulation", *International Journal of Plasticity*, 25, p. 361-377, 2009.

[RAU 93] RAUCH E., *Etude de l'écrouissage des métaux, aspects microstructuraux et lois de comportement*, HDR, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.

[REY 80] REY C., ZAOUI A., "Slip heterogeneities in deformed aluminium bicrystals", *Acta Metallurgica*, 28, p. 687-697, 1980.

[REY 82] REY C., ZAOUI A., "Grain boundary effects in deformed bicrystals", *Acta Metallurgica*, 30, p. 523-535, 1982.

[REY 88] REY C., "Effect of grain boundaries on the mechanical behaviour of grains in polycrystals", *Revue de Physique Appliquée*, 23, p. 491-500, 1988.

[ROL 01] ROLLET A.D., RAABE D., "A hybrid model for mesoscopique simulation of recrystallization", *Computational Materials Science*, 21, p. 69-78, 2001.

[ROT 10] ROTERS F., EISENLOHR P., HANTCHERLI L., TJAHJANTO, D.D., BIELER T.R., RAABE D., "Overview of constitutive laws, kinematics, homogeneization and multiscale methods in crystal plasticity finite element modeling: theory, experiments, applications", *Acta Materialia*, 58, p. 1152-1211, 2010.

[SAC 02] SACHTLEBER M., ZHAO Z., RAABE D., "Experimental investigation of plastic grain interaction", *Materials Science and Engineering*, A336, p. 81-87, 2002.

[SCH 10] SCHWARTZ J., FANDEUR O., REY C., "Fatigue crack initiation modeling of 316LN steel based on non local plasticity theory", *Procedia Engineering*, p. 1353-1362, 2010.

[SCH 11] SCHWARTZ J., Approche non locale en plasticité cristalline: application à l'étude du comportement mécanique de l'acier AISILN en traction simple et en fatigue olygocyclique, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2011.

[SOL 01] SOLAS D.E., TOMÉ C.N., ENGLER O., WENK H.R., "Deformation and recrystallization of hexagonal metals: modeling and experimental results for Zinc", *Acta Materiala*, 49, p. 3791-3801, 2001.

[SOL 10] SOLAS D., THÉBAULT J., REY C., BAUDIN T., "Dynamic recrystallization modeling during hot forging of a nickel based superalloy", *Materials Science Forum*, 638-642, p. 2321-2326, 2010.

[STA 02] STAINIER L., CUITIÑO A.M., ORTIZ M., "A micromechanical model of hardening rate sensitivity and thermal softening in bcc single crystals", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50, p. 1511-1545, 2002.

[TAB 97] TABOUROT L., FIVEL M., RAUCH E., "Generalised constitutive laws for F.C.C. single crystals", *Materials Science and Engineering*, A234-235, p. 639-642, 1997.

[TEO 93] TEODOSIU C., RAPHANEL J.L., TABOUROT L., "Finite element simulation of the large elastoplastic deformation of multicrystals", in TEODOSIU C., RAPHANEL J.L., SIDOROFF F. (eds), *MECAMAT'91*, p. 153-160, Balkema, Rotterdam, 1993.

[THE 08] THÉBAULT J., SOLAS D., REY C., BAUDIN T., FANDEUR O., CLAVEL M., "Polycristalline modeling of UDIMET720 forging", *Superalloys*, TMS 985-992, 2008.

[THE 09] THÉBAULT J., Etudes expérimentale et numérique des mécanismes de déformation et de recristallisation de l'UDIMET 720 lors du forgeage, PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2009.

[THO 71] THOMPSON A.W., "Yielding in nickel as a function of grain or cell size", *Acta Metallurgica*, 23, p. 1337-1342, 1975.

[ZEG 07a] ZEGHADI A., N'GUYEN F., FOREST S., GOURGUES A.F., BOUAZIZ O., "Ensemble averaging stress-strain fields in polycrystalline aggregates with constrained surface microstructure – Part 1: anisotropic elastic behaviour", *Philosophical Magazine*, 87(8), p. 1401-1424, 2007.

[ZEG 07b] ZEGHADI A., N'GUYEN F., FOREST S., GOURGUES A.F., BOUAZIZ O., "Ensemble averaging stress-strain fields in polycrystalline aggregates with constrained surface microstructure – Part 2: crystal plasticity", *Philosophical Magazine*, 87(8), p. 14025-1446, 2007.

第4章

蠕变与高温塑性——晶界动力学

4.1 前言

固态晶体材料的高温塑性变形是材料科学中的一个非常重要的领域。一方面，了解高温环境下工作的机械变形材料的变形规律是非常重要的；另一方面，在高温条件下也更容易通过塑性变形的方式对材料进行成形加工。通常而言，高温条件的下限值是以材料的绝对熔点温度的三分之一或二分之一来界定的。在这个极限值所对应的温度下，扩散现象能够以足够快的速度发生，以致其在塑性变形机制中扮演着一定的角色。

通常而言，对高温塑性变形，在蠕变条件下（恒定载荷或应力）的研究要比在拉伸条件下（恒定变形程度或伸长速率）的研究更为频繁。多数情况下，这些条件分别对应工作环境激励和材料成形工艺。从根本而言，在高温条件下的基本塑性变形机制是相同的，而且与实验研究方法无关。晶界在众多的变形机制中扮演着至关重要的角色。

蠕变是在高温及恒定载荷或应力下发生的永久塑性变形或不可恢复塑性变形。可以将蠕变曲线（变形程度关于时间的函数）分成三个阶段（见图 4.1）：初始阶段，此时变形速率 $\dot{\varepsilon}$ 减小；第二阶段，在此期间变形速率 $\dot{\varepsilon}_{\mathrm{II}}$ 被认为是恒定不变的；第三阶段，变形速率增加直至断裂。

一般说来，蠕变行为能够用唯象关系［见方程（4.1）］进行表征，其可以将塑性变形速率（多半情况下为第二阶段蠕变速率 $\dot{\varepsilon}_{\mathrm{II}}$）与应变条件（应力和温度）和材料的力学特性（弹性模量 E 或 μ）、结构特性（柏氏矢量 $\boldsymbol{b}$）以及显微组织特性（晶粒尺寸 d）联系起来，即

本章由 Sylvie LARTIGUE - KORINEK and Claude Paul CARRY 著。

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A\mu bD}{kT}\left(\frac{\boldsymbol{b}}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^{n} \tag{4.1}$$

式中，A 是常数；D 是扩散系数；p 是晶粒尺寸指数；n 是应力指数。它们相应的值取决于限制蠕变速率的蠕变机制。

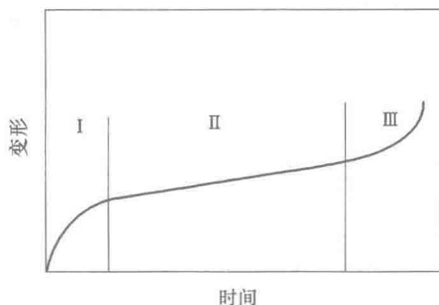


图 4.1　蠕变曲线的不同阶段

在金属材料中，分析蠕变行为最常用的方法就是依据伴随微观结构（晶粒尺寸和位错密度等）演变的硬化机制和软化机制。

具有恒定变形速率的蠕变第二阶段一定对应于硬化和软化之间的平衡情况。在高温条件下，变形速率由位错攀移所控制，然而变形本身主要源于位错滑移。于是我们可以将这种蠕变机制称为位错蠕变。第三阶段的蠕变与断裂前的裂纹和/或孔洞的形成与发展有关。这种情形在本章不做进一步讨论。

对于陶瓷材料，断裂时的总蠕变变形量通常是很小的（小于 3%），而且第三阶段的蠕变特征也不是很明显，在多半情况下甚至是观察不到的。蠕变变形主要是由于扩散所引起的物质迁移所导致的，而且此时没有发生任何的晶内位错运动。

扩散蠕变在得到实验证实以前已经在理论上进行了预测。Nabarro 在 1948 年首次提出非静水应力场可以在一个晶体的表面产生不同的空位浓度，这取决于这些表面相对于应力场的取向。这些空位浓度差就会导致这些表面之间的空位流动以及向相反方向进行的原子或离子流动。在一个单晶体以及一个多晶体中，当这些物质迁移是通过晶格内的扩散来实现时，我们将这种蠕变机制称为体积扩散蠕变或 Nabarro 蠕变。Coble 已经建立了一个蠕变模型，该模型中的物质迁移是通过沿着晶界的扩散实现的。我们将这种蠕变机制称为晶界扩散蠕变或 Coble蠕变。

对于这些扩散蠕变（Nabarro 蠕变或 Coble 蠕变）来说，这意味着晶界充当了理想的空位发生源和吸收源。如果情况并非如此，而且扩散物质的发出或吸收变成了一个有限的扩散阶段和相应的蠕变阶段，则将这种蠕变机制称为界面

反应控制蠕变。

确定变形速率的唯象方程（4.1）的每组不同参数值都对应一种基本蠕变机制。当几种基本蠕变机制共同对蠕变变形起作用时，如果这些机制是并行起作用的，则蠕变速率为每种基本蠕变机制所导致的蠕变速率之和［方程（4.2）］。对于基本蠕变机制串行起作用的情况，蠕变速率的倒数为串行的每种蠕变机制所导致的蠕变速率的倒数之和［方程（4.3）］，即为

$$\dot{\varepsilon} = \sum_i \dot{\varepsilon}_i \quad \text{并行蠕变机制} \tag{4.2}$$

$$\frac{1}{\dot{\varepsilon}} = \sum_i \frac{1}{\dot{\varepsilon}_i} \quad \text{串行蠕变机制} \tag{4.3}$$

在本章中，将探讨晶界在晶体材料高温塑性变形期间的作用和行为，具体讨论内容如下：

1）晶界与晶粒长大。在高温条件下，扩散机制会引起晶界迁移和晶粒长大。在本章将简要回顾在多晶材料蠕变期间所发生的晶粒长大机制及晶界化学组成演变机理，并能够依此修正显微组织结构参数。

2）晶界与蠕变机制。依次详细介绍晶界物理机制、蠕变模型、蠕变动力学以及蠕变变形机制图。

3）细晶材料的超塑性。细晶材料中的高密度晶界可以提高材料的变形程度和变形速率。

4.2 晶界与晶粒增长

在一个多晶材料中，在晶界的多向交叉处的界面拉伸平衡会使晶界形成一定的曲率（见图4.2）。小晶粒通常会嵌在晶界处，曲率中心通常可以在那些晶粒中获得。根据拉普拉斯定理，晶界附近的小晶粒原子处于压缩状态，因而倾向于向邻近的晶粒内迁移。弯曲晶界两侧发生的这些原子跃迁就会导致这些晶界向它们的曲率中心迁移。总而言之，这将会导致多晶体材料内的最小晶粒消失，而最大晶粒会长大（见图4.2）。

4.2.1 晶界动力学与晶粒长大定律

晶界迁移速率可以写成如下形式，即

$$V_{GB} = \Omega J \tag{4.4}$$

式中，J 是穿过所考虑的弯曲晶界的原子流密度；Ω 是原子体积。

J 可以写成如下形式：

$$J = \frac{D_{TGB}}{\Omega kT}\frac{d\mu}{dx} \tag{4.5}$$

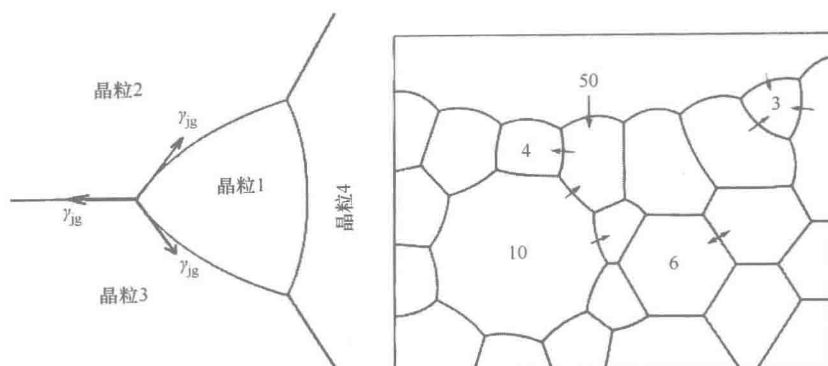


图 4.2　晶界曲率以及晶界向曲率中心的迁移

式中，D_{TGB}是穿过晶界（TGB）的扩散系数；$d\mu/dx$ 是穿过晶界的化学势梯度。该化学势梯度被认为是原子穿过晶界的扩散驱动力。

依据几个简化的假设条件，可以得出

$$V_{GB} = \frac{D_{TGB}}{kT\delta_{GB}}\Omega\gamma_{GB}\frac{\alpha}{d} \tag{4.6}$$

式中，δ_{GB}是晶界厚度；α 是取决于晶粒形状的比例常数；γ_{GB}是晶界能。

假设晶界迁移速率等于晶粒长大速率，将上式进行积分，则可以推导出抛物线形式的晶粒长大规律，即

$$d^2 - d_0^2 = 2\alpha\frac{D_{TGB}}{kT\delta_{GB}}\gamma_{GB}t \tag{4.7}$$

尽管存在着显式和隐式的简化假说及假设，以抛物线规律描述的单相多晶体中的晶粒长大规律，对于分析晶粒似乎“正常”长大的材料模型中获得的实验结果仍具有重要的参考价值。

单相材料中经常会存在异种元素。它们可能以并不需要的杂质形式存在，或者以掺杂元素的形式存在，而后者是在材料制备期间人为故意加入的。这些异种元素可能固溶在晶体中，也可能在晶界处形成偏析，或者在晶格内或晶界处形成沉淀，这取决于它们在晶体相中的溶解度。这种晶间偏析或沉淀的现象会严重影响晶界迁移，从而会影响晶粒增长动力学。

这些动力学方程通常用下面的形式表示：

$$d^n - d_0^n = kt \tag{4.8}$$

式中，系数 k 以 Arrhenius 定律的形式整合了温度与表面激活能之间的依赖关系。

在文献中可以找到不同的晶粒长大机制和晶粒长大模型，这就导致指数 n 的值在 2~4 范围内进行变化（见表 4.1）。对于许多陶瓷材料来说，已经通过实验确定其 n 值接近 3。表 4.1 表明 3 这个值对应 5 种不同的晶粒长大机制。因而

只使用指数 n 的值似乎很难确定哪一种机制对晶粒长大起决定性作用。如果控制晶粒长大的机制在实验研究所涉及的温度范围内仍然是相同的，则可能通过确定系数 k 的表面激活能来获取关于控制机制的其他数据信息。

表 4.1　可以看作是控制晶粒长大机制的函数的晶粒长大定律指数 n 的值

晶界控制机制		指数 n
纯单相		2
含掺杂元素	在晶界处形成偏析（低固溶度）	3
	在晶界处形成偏析（高固溶度）	2
含第二相粒子	晶界扩散合并	4
	体积扩散合并	3
	第二相固溶	1
	通过第二相扩散	3

4.2.2　晶界偏析与沉淀对晶界迁移的影响

这部分要主要描述晶界处的偏析和沉淀对晶界本身迁移的影响。对于上述这些现象以及它们对于晶界结合影响的基本信息在第1章（1.2.1节）和第6章（6.2节）进行了介绍。

对于一个不可迁移的晶界，可以将偏析元素的浓度看作是沿着晶界平面的两侧对称分布。如果晶界开始向与其平面垂直的方向迁移，则偏析浓度分布就不对称，因为掺杂元素穿过晶界的扩散能力与大量离子的扩散能力存在差异。这种穿过晶界的扩散能力的差异等价于阻碍晶界迁移的作用力。晶界为了能够迁移，必须拖动偏析元素。这就减小了晶界的迁移速率。

由于在晶界处偏析的掺杂元素的拖曳作用减缓了晶界迁移，对此很少有人提出相关模型来解释晶界迁移所控制的晶粒长大机制。Cahn[CAH62] 所提出的分析方法是与控制机制的物理化学参数直接相关的。

通过评估晶界与晶粒体积内部之间分布的溶质原子，并基于几个简化的假设，可以发现晶界迁移速率随着平均晶粒尺寸平方的倒数而变化，即

$$V_{GB} \approx \frac{\mathrm{d}d}{\mathrm{d}t} \approx M' F_{GB} \approx \frac{1}{d^2} \tag{4.9}$$

将上述方程对时间进行积分，可以得出晶粒长大规律为

$$d^3 - d_0^3 = kt \tag{4.10}$$

经证明，由晶界偏析所控制的晶粒长大规律遵循立方定律（见表4.1）。对于一个给定的杂质或掺杂元素的总体浓度来说，这种晶粒长大动力学只有在一定的晶粒尺寸范围内是有效的，在该晶粒尺寸范围内，掺杂元素只在晶界处形

成偏析而不发生第二相沉淀析出。

多晶体的晶粒长大会导致晶界密度ρ_{GB}（ρ_{GB}是每单位体积内的晶界面积，单位为m^{-1}）的减小。实际上，如果假设晶粒为具有直径d的球形，则晶界密度可以看作是一个晶粒的二分之一表面积（两个晶粒共用一个晶界）与该晶粒体积的比值，即

$$\rho_{GB}=\frac{4\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2}{2\times\frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3}=\frac{3}{d} \tag{4.11}$$

因此，晶界密度随着晶粒尺寸的倒数而变化。

为了解释这种现象以及它们对蠕变行为的影响，选择氧化铝作为材料模型。事实上，对于该种材料，人们已经广泛研究了其晶界处的结构特性、化学组成和变形机制，而且该材料中的大部分添加元素都有一个较低的溶解度极限。钇就是如此，它在氧化铝中的溶解度大约为$10\times10^{-4}\%$，这可能是由于其离子半径较大的缘故。的确，钇的离子半径几乎是铝的两倍。

在晶粒长大期间，晶界处的掺杂元素浓度随着晶粒尺寸的增加而增加，其遵循下面的基本规律：

$$C=C_V+C_{GB}\rho_{GB}=C_V+C_{GB}\frac{3}{d} \tag{4.12}$$

式中，C、C_V和C_{GB}分别是整体材料、晶粒内和晶界处的掺杂元素浓度。该方程代表晶粒内和晶界之间的掺杂元素或杂质元素的平衡分布。

晶粒体积内的溶解度极限是LS_V。晶界处的掺杂元素的溶解度极限也可以定义为LS_{GB}，它对应某一体积内的临界浓度，该体积为定义为晶界面积与平均晶界厚度δ_{GB}（在该晶界厚度上掺杂元素的浓度高于晶粒体积内部的浓度）的乘积。当在晶界处的掺杂元素或杂质元素的浓度高于这个临界浓度的时候，就要考虑掺杂元素富集相在晶界处的沉淀析出问题。这发生在晶粒尺寸高于临界晶粒尺寸d_{CP}时的晶粒长大期间，其中d_{CP}可以由下式给出，即

$$d_{CP}=\frac{ALS_{GB}}{C-LS_V} \tag{4.13}$$

式中，A是一个与晶粒形貌相关的常数（对于视同为球形的晶粒，其值为3）。对于低溶解度极限，临界晶粒尺寸与掺杂元素或杂质元素的总体浓度成反比。

在晶粒长大期间，这种唯象方法能够预测具有晶界偏析的显微组织向具有晶界（及三叉晶界）沉淀析出的显微组织发生转变的过程。这可以清楚地表现在图4.3上，该图给出了根据晶粒尺寸而确定的具有偏析的显微组织（Ⅰ区）和具有沉淀的显微组织（Ⅱ区）。这两个区域被一条斜率为-1的直线分开。

这两个示意图可以用作获得更接近最大掺杂元素含量的导向图表，在所预

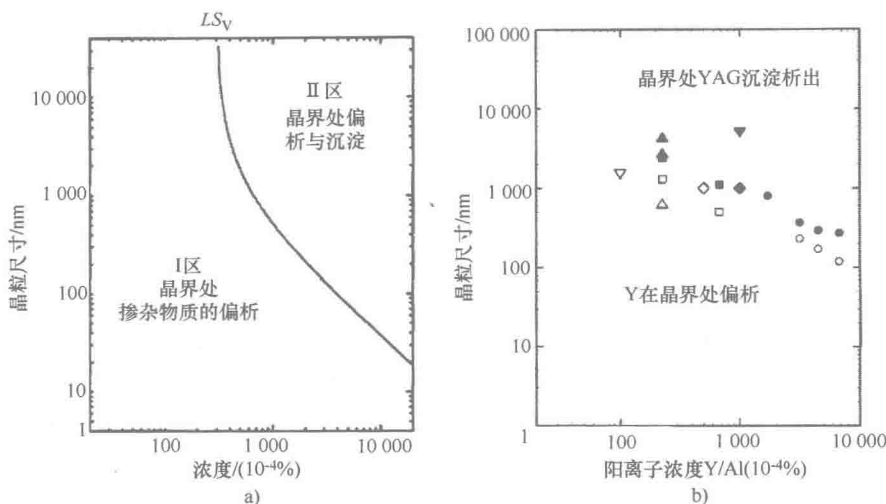


图 4.3　晶界偏析/沉淀示意图：a）对于一个掺杂多晶体，通过晶粒长大而增长的晶粒尺寸会导致一个纯晶界偏析显微组织向晶界偏析和沉淀混合的显微组织转变；b）对于掺杂钇氧化铝，黑色符号对应的是富钇相沉淀析出（YAG）的显微组织，这已经用透射电镜观察到或用 X 射线衍射检测到[HAU 05]。

测的该最大掺杂元素含量的条件下，没有在多晶体的晶界处析出第二相的风险。

在超塑性条件下，应力或变形可以加速晶粒长大动力学（见 4.4.3 节）。

4.3　晶界和蠕变——相应机制和唯象定律

蠕变过程涉及几种机制，在各种机制中，晶界都起着主要作用。其主要涉及扩散和晶界滑动。晶界迁移经常作为一种协调变形过程出现，或者是由于变形机制而导致的结果。因而，本节的第一部分将致力于介绍这三方面的内容，然后探讨它们各自对蠕变行为的贡献。

4.3.1　晶界机制

4.3.1.1　晶界处的扩散过程

晶界是否能够充当扩散流的发生源和吸收源以维持局部平衡是一个非常关键的问题。这取决于晶界处原子流的产生/吸收速率以及原子远离或流向界面区域的扩散速率。下面关注两种极端情况：1）原子发生源和吸收源发生得足够快，以至于在界面处可以维持平衡。原子离开和并入晶界的速率（稳态）只取决于它们的扩散速率。因而，晶界迁移速率就受到发生源和吸收源之间物质的扩散速率所限制。在这种理想情况下，相应的动力学是由扩散控制的。2）原子发生

源和吸收源可能发生得较慢，以至于其临近区域无法维持局部平衡。于是晶界迁移速率就会降低，因而其就由晶界处的发生源和吸收源发出和吸收原子的速率来决定。这种动力学被认为是受界面控制的。通常而言，由于这些过程在本质上是顺序发生的，由界面控制的扩散蠕变在遭受低应力变形的细晶材料中是非常显著的。在实际情况中，两种动力学一定程度上混合发挥作用。

一个重要的参量就是吉布斯自由能 g_s，它是发出和吸收原子所需要的最大能量，也就是从系统中所获取的驱动一个界面产生发生源和吸收源所需要的能量。这种能量既分布在发生源和吸收源处，也分布在周围的扩散场内[SUT 95]。如果这个能量高于激活发生源/吸收源所必需的能量，则发生源/吸收源就会高效地运行。g_s值的变化取决于表 4.2 中的情况，这在文献［SUT95］中进行了详细的讨论。

在单向拉伸加载作用下的扩散蠕变期间，原子在作用应力的影响下，从纵向晶界（发生源）向横向晶界（吸收源）迁移。当由于原子迁移而导致多晶体被伸长时，g_s就来自于作用应力所做的功。其因而可以用下式进行表达：

$$g_s = \sigma\Omega \tag{4.14}$$

g_s的值大约为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$eV。

表 4.2　以数量级表示 g_s值［作为发生源和吸收源（发出和吸收原子）而激活晶界所需要的最大能量］[SUT95]

g_s的来源	g_s/eV
淬火或辐射过程中点缺陷的消失	$10^{-1} \sim 10^{0}$
沉淀析出相的长大	$10^{-2} \sim 10^{-1}$
退火过程中位错环的消失	$10^{-2} \sim 10^{-1}$
烧结过程中孔隙的消失	$10^{-6} \sim 10^{-4}$
扩散蠕变过程中应力作用下的界面闭合	$10^{-6} \sim 10^{-4}$

对于小角度晶界来说，晶界网络格点的生成和消亡的机制就是原始位错的攀移，该位错的柏氏矢量具有一个与晶界垂直的分量[BAL 69a, BAL 79, HIR 82]。点缺陷由于热激活起伏而在位错割阶处生成和消亡（见图 4.4）。由于所有原始位错不会同时攀移，因此这些过程通常更为复杂。如果存在一些非本征位错，它们的攀移可能会涉及较低的 g_s值。一个小角度晶界内的刃型位错的攀移可以直接用透射电镜观察到[CHA 86]。

包含次生局部位错的奇异晶界和邻位晶界倾向于保持具有相对较低能量的基本结构，该结构由原始位错排列而成，这些原始位错都以规则的间距紧密排列。这些晶界通过次生位错的攀移充当点缺陷的发生源和吸收源，与小角度晶

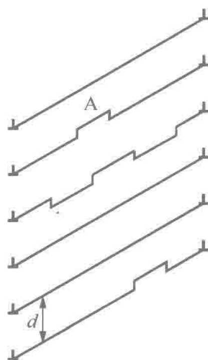


图4.4　由一个平行刃型位错网络构成的小角度对称晶界，
位错网络起到吸收空位的作用。多余的空位在
诱发攀移的位错割阶处消失。

界情况类似。一个显著的差异就是沿着晶界可能发生快速短程扩散。当具有较高的g_s值时，非本征位错也可能出现并且对动力学起到控制作用。发生源和吸收源的运行效率取决于所具有的次生位错密度。与充当点缺陷的发生源和吸收源相关的次生位错的攀移已经在实验上得到了证实[BAB 89, KOM 72]。

可以将一般晶界假定为有效的点缺陷发生源和吸收源[SUT 95]。事实上这种情况已经通过金属材料的相关实验得到了证实，无论它们涉及扩散蠕变还是粉末烧结，都是如此。在参考文献［BAL 80］中可以找到关于不同类型晶界相应效率的讨论。对于许多奇异晶界和邻位晶界，缺陷的产生和消失局限在晶间位错的格点上。这些格点的密度是相对较低的。对g_s值较低的情况尤其如此，此时驱动力不足以诱发位错缠结和割阶的形核，或者不足以显著增加位错线的长度。

4.3.1.2　晶界滑动

晶界滑动就是一个晶粒相对于另一个晶粒之间的运动，运动期间晶粒不发生任何转动，运动方向位于晶界的平均平面内。这种滑动需要晶界的几何变形或者需要具有局部物质迁移的晶界网络结构的几何变形，于是可以将这种晶界滑动称之为滑动协调变形（见3.3.3.2节）。

1. 扩散协调变形

如果原子能够通过扩散的方式添加到晶界处或从晶界处离开以引起晶界滑动，则这种滑动可以导致很大的协调变形。晶界区域就扮演着原子流发生源和吸收源的角色，因而物质迁移就以扩散的方式在相邻晶粒内部和/或沿着晶界进行（见图4.5）。

对于一般晶界而言，假定滑动速率受扩散协调变形速率控制。稳态滑动具有恒定的滑动速率，该速率与作用应力和扩散系数（D_0或δD_{GB}）成正比



图 4.5 a）非平面晶界滑移协调变形机制；b）晶粒内部的扩散协调变形机制；c）晶粒内部的位错运动协调变形机制[SUT 95]。

例[RAJ 71,SUT 95]。对于体积扩散引起的晶界滑动，滑动速率与晶界周期 λ 成正比例。如果晶界滑动是由晶界扩散引起的，情况就并非如此。在温度较低及 λ 较小的条件下，晶界扩散是优先进行的。如果晶界是临位晶界，且具有相对较高的局部位错密度，而相应位错容易以滑移和攀移的方式沿着晶界运动，则结果就是一样的了。如果位错的柏氏矢量之和的方向为剪切方向，则产生正位错攀移或负位错攀移所需要的扩散流动与通过一般晶界所获得的计算结果完全相同。晶间位错在奇异晶界和临位晶界滑动中所起的作用在许多研究中已经通过实验得到证实。对于铜[KEG 73]来说，晶界滑动涉及一系列位错的位移。对于锌来说，滑移源于非本征位错的运动，并且与晶界迁移相耦合[HOR 87]。这些位错在应力的作用下可以直接在晶界处产生[PON 78,VAL 83a]。大多数情况下，它们源于晶格内位错与晶界之间的相互作用。可以进行如下区分：

1）纯晶界滑动在低应力条件下可以观察到，且不伴随任何晶粒变形，Coble 蠕变就属于这种情况。对铜双晶所进行的实验表明低能晶界具有更高的滑动阻力[MON 90,MON 92]。这种情况还会发生在晶界处具有高原子密度的氧化铝中[HAN 04]。对于高温条件下发生蠕变变形的氧化铝多晶体来说，对其接近特定重合取向的晶界所进行的研究表明，在变形后的许多类似晶界中，存在晶间位错[LAR 88]。一般晶界不会包含位错。这与这些缺陷在高温条件下的快速协作相一致［见第 2 章］。在具有偏析的一般晶界处存在位错是值得关注的。这种现象将在 4.3.4 节进行讨论。

2）诱发晶界滑动对应一种高度加速的滑动，此时相邻晶粒发生了塑性变形。这已经在锌中得到了证实[VAL 83b]（见图 4.6）[KOK 81,SHE 97]。位错与晶界相互作用，可以分解为晶间位错，在临位晶界情况下，该晶间位错为具有 DSC 柏氏矢量的位错，在一般晶界情况下，该晶间位错为无数极小位错（见第 2 章）。在这些位错的非局域核心处的剪切可以增加滑动（见 4.4 节）。值得注意的是，具有不可忽视柏氏矢量的位错可以在一般晶界中找到（见第 2 章），这已经在氧化铝中得到证实，最近在应力作用下发生晶界迁移的金属铝中也发现了类似现象[MOM 10]（见 4.3.1.3 节）。在每种情况下，晶界都扮演了位错吸收源的角色。

位错在晶界处协调期间，滑移分量诱发了晶界滑动，固着分量改变了晶界取向关系[KEG 73, REA 85, WAT 78]。

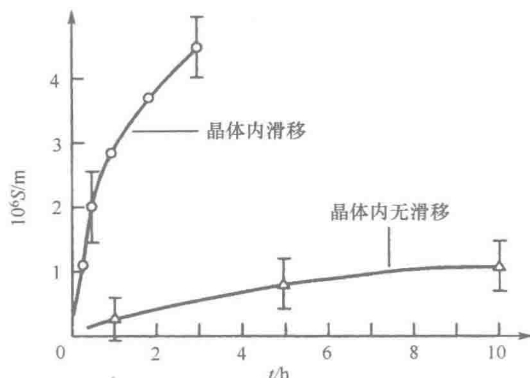


图4.6 遭受相同应力的两个相同锌双晶中晶界滑动量与时间的关系

（两个曲线分别对应晶格内发生滑移和不发生滑移的情况）[VAL 83b]。

2. 基于晶粒内塑性变形的协调机制

这种机制发生在相对较高的应力条件下，其方式也较为复杂，取决于晶界作为位错发生源和吸收源所扮演的角色。

对晶间滑移的阻碍会引起局部应力集中，其可以通过晶粒内部的位错发射而得到释放。这就导致了一种硬化，其变形速率随着应力的变化遵守幂律关系[CRO 75]。

所有这些过程的动力学都随着晶界结构的不同而变化，奇异晶界和临位晶界的滑动速率要比一般晶界低（见图4.7）[KOK 81, LAG 75, MON 90, WAT 84]。实际上，一般晶界中的位错协作明显更容易（见第2章）。而且，对于以扩散过程为基础的协调变形情况来说，奇异晶界和临位晶界不是理想的位错“发生源和吸收源”[KAT95]。

4.3.1.3 晶界迁移

依据是否涉及扩散问题，可以将晶界运动划分为两种类型，即守恒运动和非守恒运动。

（1）非守恒运动。在扩散过程占主导的情况下，晶界处空位浓度的升高对晶粒的长大是有利的。为了维持局部平衡，晶粒以及三叉晶界的迁移是必要的。这种迁移会形成弯曲晶界（见图4.8）。

（2）守恒运动。当引起晶界滑动的位错具有一个相关台阶时，在迁移和滑动之间就存在一种耦合。耦合系数β就是晶界迁移距离与平行于晶界的位移之比。图4.9所示为由一个平行于晶界的DSC晶格内位错滑移而引起的一个$\sum=9$

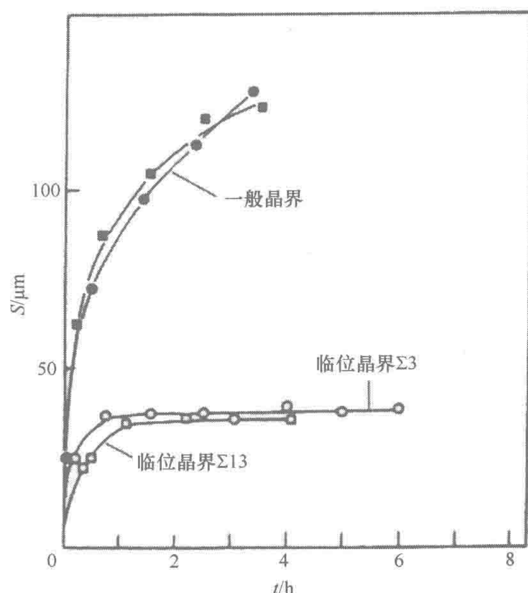


图 4.7 在金属铝中的一个一般晶界和两个临位晶界的晶界滑动量随着时间的变化曲线

（应力 $\sigma = 1\text{MPa}$，$T = 800\text{K}$）[KOK 81]。

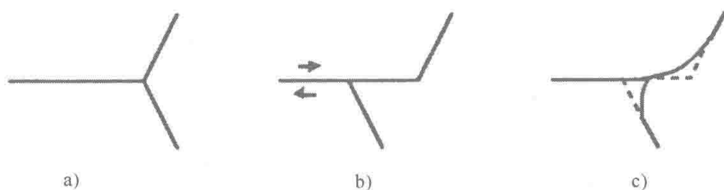


图 4.8 晶界弯曲物理机制示意图：a）初始状态；

b）晶界滑动后；c）晶界局部迁移后[LEE 70]。

的晶界迁移。耦合系数 β 可以用几何模型进行预测[CAH04]。

然而，实验获得的耦合系数经常要比这些几何模型预测的小。而且，后者无法应用于一般晶界。最近开发的一个模型可以解释细晶金属铝多晶体中所观察到的实验现象。这种迁移是通过间断位错的运动（见第 1 章）实现的，其中位错的柏氏矢量与晶界平行。这种迁移还涉及一个有限数量原子的局部重排，而不发生任何长程扩散（见图 4.10）[CAI 09, MOM 09, MOM 10]。

在超塑性条件下变形的材料，可以看到其晶粒长大速度要快于非变形的样品（但该样品已经历了相同的温度循环）。引起晶粒长大的机制将在 4.4.3 节讨论。

图 4.9 晶界平面为（114）的 $\sum=9$ 重合晶界。由于柏氏矢量为 b_1 的位错的滑移，晶界迁移到 GB_1 位置（虚线处）。

图 4.10 面心立方（FCC）晶系中“一般晶界”25.43° <100> “应力作用下的晶界迁移模型”，该晶界平面为无理数。晶界平面在阶梯处发生分解。由于柏氏矢量 $b=S_1-S_2$ 间断位错的滑移而导致的晶界迁移，该差值为台阶顶部和底部的剪切之差。沿着阶梯分解的位错的反复滑移就导致了与阶梯平行的台阶的运动，从而造成了晶界的迁移。在灰色平行四边形中发生了短程原子重排[MOM 10]。

4.3.2 蠕变模型及动力学

蠕变速率可能受到以下变形机制的控制：

1）晶粒内的位错攀移（WEE55 和 WEE57）。

2）体积扩散（Nabarro 蠕变）或晶界扩散（Coble 蠕变）。

3）界面反应。

4）晶界滑动。

这些不同的基本变形机制，究竟哪一种会大致以一种主要的方式对蠕变变形做出贡献，这将取决于材料的性质（金属与合金材料或陶瓷材料）、显微组织（晶粒尺寸和晶界密度）、温度范围和应力强度，其中每种变形机制都可能成为或不可能成为控制蠕变速率的基本机制。下面将简要介绍每种变形机制的相关模型以及相应蠕变速率的表达式。以氧化铝为例，了解晶界化学组成对蠕变动力学的影响。对变形速率受晶界滑动控制的情况，在超塑性现象中会涉及，将在 4.4 节进行详细介绍。

4.3.2.1 蠕变和位错

在金属及其合金中，位错滑移运动会受到许多障碍物（沉淀析出相和晶界等）的阻碍。位错攀移能够改变滑移面，因而会使位错能够克服这些障碍。变形源于位错滑移，但变形速率受位错攀移控制，因而也受到体积扩散的控制。变形速率可以写成应力的 n 次幂的形式，即

$$\dot{\varepsilon} = A\frac{D_V \mu b}{kT}\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \tag{4.15}$$

式中，D_V是体积扩散系数；无论是涉及滑移和攀移共存机制还是一个纯攀移机制，应力指数 n 的一般取值范围均为 4 ~5。

多晶体可以通过蠕变发生变形，而无须晶界滑动的参与。然而，在高温条件下，晶界滑动就成了一种额外的变形机制，其会增加变形速率。于是晶界滑动与晶粒变形相耦合。其一般过程可以看作是由于晶粒内变形而协调的滑移过程，其会限制变形速率。晶粒内的变形速率会遵循蠕变幂律关系。应力指数 n 的增加与变形带上晶格内位错的局域化有关，于是晶界滑动就变得尤为重要[CRO 75]。

4.3.2.2 扩散控制的蠕变

标准蠕变扩散模型考虑了拉伸加载和压缩加载作用下的晶界。在拉伸应力作用下，空位浓度在处于拉伸加载作用下的晶界处会升高，而在处于压缩加载作用下的晶界处会降低，结果会产生一个空位流量。空位扩散可以在晶内或晶界处发生。蠕变则受最快的扩散机制所控制。

1. 体积扩散（Nabarro 蠕变）

对于像离子化合物等几乎没有滑移系的晶体结构来说，热变形只能源于扩散引起的物质迁移。Nabarro 针对一个既具有拉伸应力作用又具有压应力作用的简单形状晶体提出了一个简单模型，用以估算变形速率，该变形速率只源于体积扩散所引起的物质迁移[NAB 48, NAB 95]。

于是变形速率可以写成如下形式：

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{D_V \Omega}{kT}\cdot\frac{\sigma}{d^2} \tag{4.16}$$

式中，Ω 和 D_V分别是原子体积和体积扩散系数。

该变形速率与应力和晶粒尺寸平方的倒数成正比例。更先进的模型考虑了多晶体的结构[HER 50]。变形速率也与应力 σ 及晶粒尺寸 d 平方的倒数成正比。该变形速率主要取决于温度、体积扩散系数及激活能 Q_V。

2. 晶界扩散（Coble 蠕变）

考虑一个经过晶界或沿着晶界的扩散流动，其扩散速率快于体积扩散，Coble 建立了一个简单模型[COB 63]，在该模型中，这种扩散流动是通过一个厚度为 δ_{GB} 的晶界截面实现的，因而与 $\delta_{GB}d$ 成正比例，这与 Nabarro-Herring 蠕变模型不同，该模型是通过一个与 d^2 成正比例的表面扩散来实现扩散流动的。

变形速率于是可以写成如下形式：

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{\delta_{GB} D_{GB} \Omega}{kT} \cdot \frac{\sigma}{d^3} \tag{4.17}$$

就如同 Nabarro 蠕变一样，变形速率取决于温度、扩散系数以及激活能 Q_{GB}（激活能 Q_{GB} 不同于体积扩散激活能 Q_V）（见图 4.11）。该变形速率也随着应力 σ 呈线性变化，但其与晶粒尺寸立方的倒数成正比例。

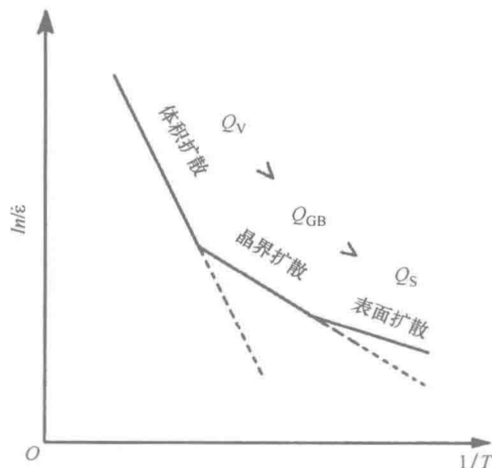


图 4.11　蠕变速率随着温度倒数的变化关系。当蠕变机制并行起作用时，最快的蠕变机制控制宏观动力学。通常而言，体积扩散激活能高于晶界扩散激活能，因而其成为控制高温蠕变的动力学。

通常而言，体积扩散激活能 Q_V 要高于晶界扩散激活能 Q_{GB}，当温度更低且晶粒尺寸更小时，蠕变速率甚至更受到晶界扩散的控制（见图 4.11）。

3. 变形协调性及晶界滑动

在以前的模型中，无论是体积扩散还是晶界扩散，晶粒伸长都源于由扩散引起的物质迁移。伴随着试样在拉伸载荷作用下的伸长变形，晶粒伸长在宏观

尺度上也可以观察到。

在一个多晶体材料中，晶粒之间必须一直接触，彼此之间不会沿着晶界分开。因而与晶粒伸长相耦合的每个晶粒中心的位移必然伴随着一个晶粒相对于另一个晶粒的一定位移（见图 4.12）。当晶粒沿着与拉伸载荷轴平行的方向伸长得越来越大时，晶粒网络就处于亚稳状态，晶界就开始滑动，以便维持晶粒之间的粘着[CAN 72, LIF 63]。

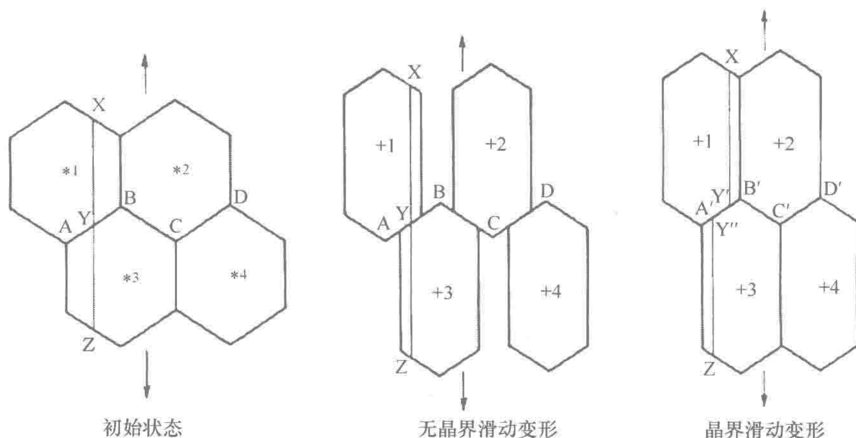


图 4.12 扩散蠕变与晶界滑动。从每个晶粒的尺度上都可以看到样品的宏观变形，但要想维持多晶体晶粒之间的粘着，就要求晶界之间存在一定的滑动[HAU 05]。

对于大变形来说，晶粒的转移过程可能伴随着晶粒转动（见图 4.13），也可能不发生晶粒转动（见图 4.14）。如果样品发生较大的伸长变形，其也可能保持具有等轴晶的显微组织。这需要晶界发生滑动和迁移。因而，这一过程可以看作是伴随晶界滑动的扩散蠕变或者是由扩散协作的晶界滑动[GIF 75, RAJ 71, SPI 78]。

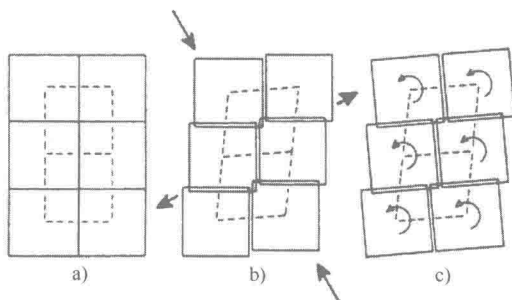


图 4.13 扩散蠕变期间可能发生的晶粒转动示意图。a）初始状态；b）所有晶界都具有相同的黏性，晶界滑动过程中不发生晶粒转动；c）与水平晶界相比，垂直晶界的黏性是无限大的，水平晶界发生滑动后出现晶粒转动[BEE 78]。

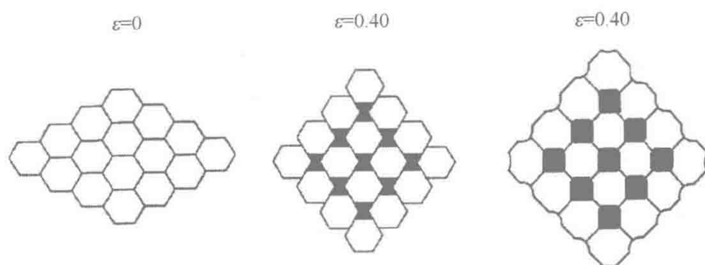


图 4.14　扩散蠕变期间可能出现的不发生晶粒转动的三维晶粒重排示意图。晶粒之间彼此滑动，直至它们展示出了晶界小平面，较低或较高水平的晶粒都可能到达表面。通过扩散，为了获得最终的轮廓，楔形晶粒变成了圆形[LAN 91]。

4.3.2.3　界面反应控制的蠕变

对于大多数材料而言，扩散蠕变定律能够让我们对一些实验结果给出解释，如蠕变速率与温度、应力和晶粒尺寸之间的依赖关系。然而对于一些具有很小晶粒尺寸的材料来说，在低应力和低温条件下发生蠕变时，可以观察到如下现象：

1）蠕变速率要比扩散蠕变模型预测的值低得多。

2）蠕变速率关于应力呈非线性变化。

3）变形速率依赖于晶粒尺寸的倒数，而不是依赖于晶粒尺寸立方的倒数（Coble 蠕变）或晶粒尺寸平方的倒数（Nabarro 蠕变）。

对模型和实验之间的这些差异，一些解释是晶界作为空位发生源或吸收源所起的作用[ART 83]。人们已经提出，空位在晶界处的发出和吸收是通过晶界平面内位错的非守恒位移实现的（见 4.3.1 节）。这些运动可能受到偏析或晶间第二相的阻碍。于是扩散物质的发出或吸收动力学就会受到限制。晶界不再被认为是理想的瞬间发生源和吸收源，而且蠕变速率也受到这些“界面反应”动力学的限制。

对由界面反应控制的蠕变，相应的模型通过简单的关系式将蠕变速率与应力和晶粒尺寸关联起来，例如

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{\sigma^n}{d} \tag{4.18}$$

式中，应力指数 n 等于 1[ASH 69]或 2[BUR 73]，具体取决于相关模型。

因而，对于蠕变速率随着晶粒尺寸倒数而变化的蠕变来说，其与受晶界扩散（d^{-3}）或体积扩散（d^{-2}）控制的蠕变相比，存在着很大的不同。Coble 蠕变模型外推至很小的晶粒尺寸时，将会导致严重的蠕变速率高估问题（如将在 1μm 晶粒尺寸下求得的蠕变速率值外推至 100nm 晶粒尺寸时，所得到的蠕变速

率值会高出 1000 倍）。

对于晶粒尺寸越发细小的材料而言，界面反应机制占据主导地位。扩散路径的长度和相应的扩散时间就会随着晶粒尺寸的增加而减小。对于晶粒最细小的显微组织来说，扩散物质发出或吸收所持续的时间就会等于（或者甚至长于）从发生源到吸收源的扩散时间，这两种机制是串行起作用的，因而最慢的机制将限制蠕变速率。通过减小晶粒尺寸，控制蠕变速率的蠕变机制将从扩散机制转向界面反应机制（见 4.6 节）。

4.3.3 本构蠕变律和变形机制图

根据蠕变模型，会得到蠕变速率表达式，如方程（4.1）。表 4.3 总结了这种唯象定律的不同参数值，其与控制蠕变速率的蠕变机制相对应。

表 4.3 高温蠕变机制特征参数

蠕变机制	n 应力指数 $\dot{\varepsilon} \propto \sigma^n$	p 晶粒尺寸指数 $\dot{\varepsilon} \propto \frac{1}{d^p}$	D 扩散系数	Q 表面激活能 $\dot{\varepsilon} \propto e^{-\frac{Q_{ap}}{RT}}$
位错（升高）	3 ~ 5	0	D_V	$Q_{体积扩散}$
界面反应	1 或 2	1		
晶界扩散	1	3	$\delta_{GB}D_{GB}$	$Q_{晶界扩散}$
晶界体积扩散	1	2	D_V	$Q_{体积}$

分析二元化合物（如氧化物或离子化合物）的扩散蠕变，必须事先考虑不同物质（阴离子和阳离子）的不同扩散系数（体积扩散系数和晶界扩散系数），还要考虑通过扩散方式运输整个分子的必要性，以便保持晶体的电中性和化学性质。

例如，对于氧化铝（Al_2O_3）而言，蠕变速率必须用全局扩散系数或两极扩散系数来表达，即

$$D_{amb} = \frac{D_{Al}D_O}{2D_{Al} + 3D_O} \tag{4.19}$$

这种两极扩散系数是一种表面扩散系数。它是单个物质通过不同的可能路径的扩散系数相对值的函数。由于每个物质都可能以体积扩散的形式或以晶界扩散的形式进行扩散，因而扩散路径的数量是扩散物质的两倍，可以知道，每种机制都能作为控制机制。当这些机制并行发挥作用时，限制变形速率的扩散机制就是最慢的物质以最快的路径进行扩散的那种[DOM 93]。这对于像氧化铝这样的大多数氧化物来说确实如此，它们当中不同物质的扩散系数会相差几个数量级。

图4.15给出了不同蠕变机制的蠕变速率的有效范围，该蠕变速率可以看作是在给定温度和应力下的晶粒尺寸的函数。不同直线的斜率 -3 和 -2 分别对应于晶界扩散蠕变（Coble蠕变）的晶粒尺寸指数 $p=3$ 和体积扩散蠕变（Nabarro蠕变）的晶粒尺寸指数 $p=2$。

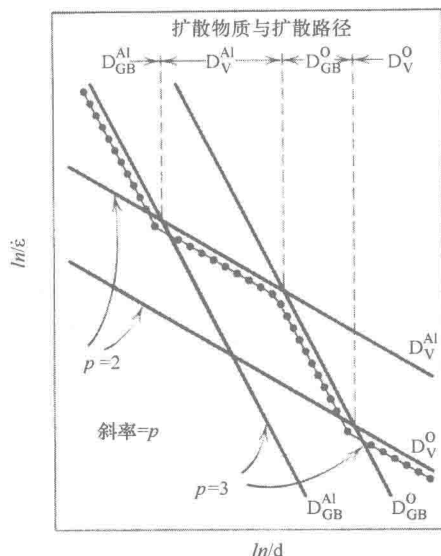


图4.15　纯氧化铝在给定温度和应力下的蠕变速率作为晶粒尺寸函数时的扩散机制有效范围图。

对于最小的晶粒尺寸来说，蠕变受晶界处铝离子的扩散控制，然而对于最大晶粒尺寸来说，氧离子的体积扩散将成为控制变形速率的蠕变机制。这些考虑对于非掺杂的纯氧化铝是有效的。在晶界化学组成和蠕变这一节（见4.3.4节）可以看到，晶界偏析或晶界第二相沉淀的存在显著影响了相应的扩散系数和相应的蠕变速率。

对于一种给定的材料来说，基本变形机制就成为一定温度、应力和晶粒尺寸范围内的主要蠕变机制。在1972年，为了能够简单形象地表示起主导作用的各种蠕变机制所代表的区域，Ashby提出了蠕变机制图[ASH 72]。这些区域的界限所对应的线意味着由相邻区域的蠕变机制所导致的变形速率是相等的。

第一类蠕变机制图代表给定晶粒尺寸下的以应力和温度为坐标的蠕变机制范围（见图4.16）。更准确地说，纵坐标代表用弹性模量归一化的应力的对数，横坐标代表用材料的熔点温度归一化的温度。

第二类蠕变机制图是通过将晶粒尺寸看作应力的函数，以对数参考坐标来表示给定温度下起主导作用的蠕变机制范围。这些蠕变机制图特别适合晶粒尺

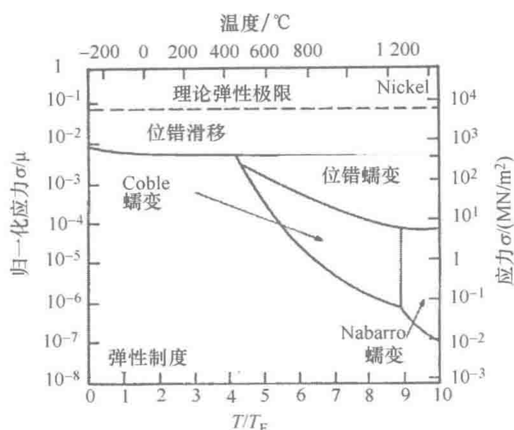


图 4.16 晶粒尺寸为 0.1mm 的纯镍变形机制图[POI 76]。

寸是蠕变机制（Coble 蠕变、Nabarro 蠕变和界面反应蠕变）重要参数的材料。在这些类型的蠕变机制图中，区域界限在多半情况下都是直线，如图 4.17 中 1500℃时的氧化铝的情况就是如此。使相邻两个蠕变机制的变形速率相等，可以发现晶界扩散蠕变与界面反应扩散蠕变范围的分界线斜率为 -1，体积扩散蠕变与界面反应扩散蠕变范围的分界线斜率为 -2。如果不同蠕变机制的扩散激活能为已知，也可以从该图推断出其他温度下的变形机制图。

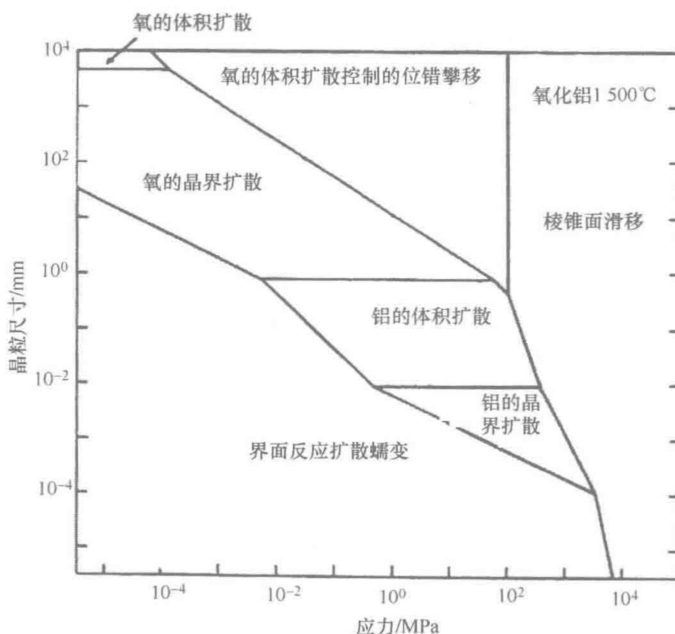


图 4.17 掺杂氧化镁的氧化铝在 1500℃时的变形机制图[HAU 05]，取自参考文献［HEU 80］。

4.3.4 蠕变模型的局限性、晶界化学组成和蠕变

蠕变模型的应用会遇到缺乏关于扩散系数的可靠数据问题，这是因为扩散系数会由于杂质或合金元素的存在而发生很大的变化。材料中晶粒尺寸和晶界的随机性分布会影响蠕变定律常数[SCH 81, TON 02]。根据介观尺度的模拟结果，拓扑多相性以及上述所有取决于晶界的扩散系数的变化都会诱发严重的应力集中[MOL 03]。

晶间化学组成的影响是非常复杂的，下面将以氧化铝为例来说明这种影响。在这个例子中，掺杂物对氧化铝蠕变的影响已经被广泛研究了。氧化铝多晶的蠕变行为因为掺杂物的添加而发生了显著的变化。大部分掺杂物都具有较低的溶解度，因而会在晶界产生偏析。它们能够增加或降低蠕变速率。所观察到的变化趋势与掺杂物在晶间扩散中的作用是一致的。基于从头算的解释将蠕变速率与Al-O离子键的电离度联系起来了，即蠕变速率的减小与更高的电离度有关[YOS 99]。钇改善了抗蠕变性能[CHO 97, LAR 02, YOS 02]。它对于力学性能的有益影响是在1968年被发现的，并且申请了专利[WOL 68]，目前仍是基础研究的主题。钇的影响被归因于“格点阻碍”效应，即氧和铝晶界扩散减弱所致[MAT 03]。然而，蠕变速率的降低要比扩散减弱所导致的速率降低更为显著[NAK 07]。

在钇存在的条件下，许多晶界在变形后都含有非平衡位错网络（见图4.18）；在钇缺失的条件下，这些网络只有在邻位晶界中才能够观察到[LAR 94]。由于有序化合物的形成，钇在晶间位错核心处的优先偏析已经在双晶中被观察到（见图4.19）[BOU 06, LAR 11]。于是蠕变速率的降低可以用晶界处位错运动的减慢加以解释。

钇在蠕变动力学中的作用实际上更为复杂[LAR 02]，因为在变形期间会发生晶粒长大，这将会导致第二相沉淀析出。在下面的内容中，分析蠕变参数的演化时，考虑了这些显微组织结构的变化。

对于1μm的晶粒尺寸而言，掺杂阳离子的浓度达到$450\times10^{-4}\%$（Y/Al）就会导致蠕变速率的表面激活能显著增加（对于非掺杂氧化铝来说，将从450kJ/mol增加到550kJ/mol；对于掺杂氧化铝来说，将从700kJ/mol增加到800kJ/mol）。这与图4.20所示的$\ln\dot{\varepsilon}$与$1/T$关系图中斜率较大的直线相对应。对于这种晶粒尺寸和这种掺杂水平，氧化铝的显微组织在晶界处就会产生钇偏析，而不会发生富钇相沉淀析出（见图4.3）。

如果观察在不同钇掺杂水平（$0\times10^{-4}\%$、$225\times10^{-4}\%$、$450\times10^{-4}\%$和$775\times10^{-4}\%$ Y/Al）和20MPa应力下蠕变速率随着晶粒尺寸的变化情况，可以注意到以下特点（见图4.21）：

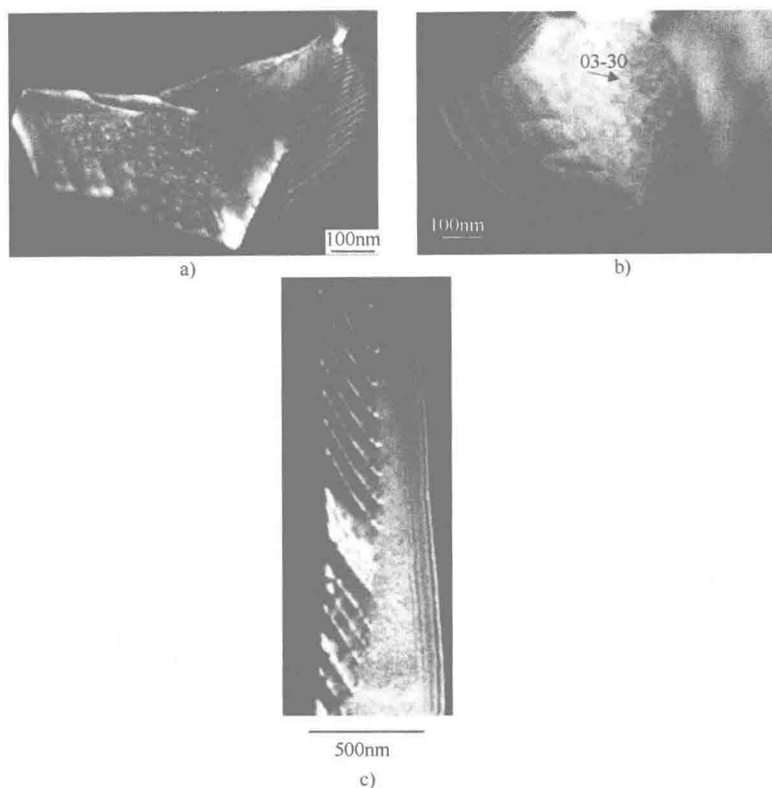


图 4.18 掺杂镁和钇的氧化铝多晶体蠕变变形后的透射电镜（TEM）照片（暗场像）。a）许多晶界包含位错，位错以孤立的形式存在或以伪周期网络的形式排列；b）晶格内的位错分解为晶间位错的过程；c）晶体内从三叉晶界发射的位错[LAR 94]。

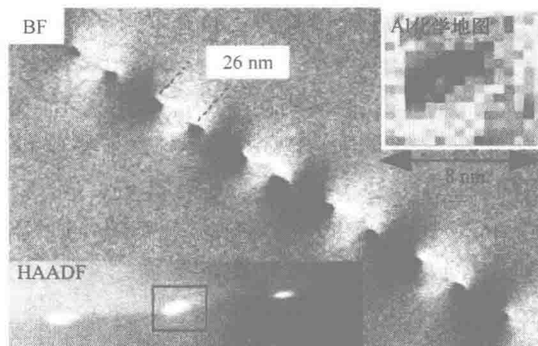


图 4.19 具有菱形孪晶取向以及掺杂钇的氧化铝双晶的扫描透射电镜（STEM）照片。主明场像表明存在两个平行位错网络，其间隔为 26nm。高角度圆环暗场像（HAADF）表明钇在位错核心处的优先偏析。铝的化学图（取自缺陷周围的光谱图）表明铝被钇所置换[BOU 06]。

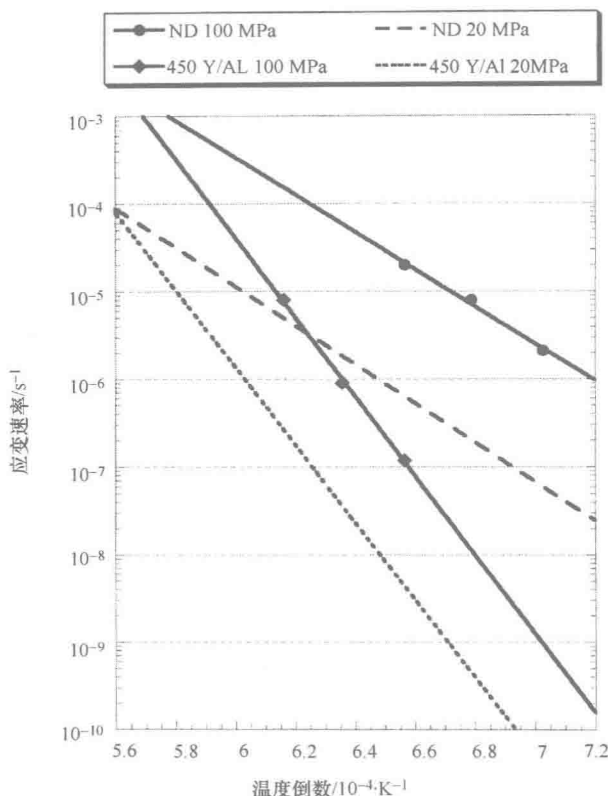


图4.20 晶粒尺寸为1μm的非掺杂氧化铝和掺杂钇氧化铝（450ppm Y/Al）在20MPa和100MPa应力下的蠕变速率关于温度倒数的函数曲线。

1）对于非掺杂氧化铝来说，当晶粒尺寸稍高于1μm时，斜率会发生变化。斜率从-1转变为-3，这正好对应于从界面反应蠕变机制（$p=-1$）转变为晶界扩散蠕变机制（$p=-3$）（见表4.3）。

2）对于掺杂钇的氧化铝来说，当晶粒尺寸较小时，尤其在掺杂水平很高时，存在变形速率平台（变形速率与晶粒尺寸无关）。

3）对于所有掺杂钇的氧化铝来说，当晶粒尺寸高于0.6μm时，斜率等于-3。

当晶粒尺寸介于0.6~1μm范围时，掺杂钇可能会导致界面反应蠕变（$p=-1$时的非掺杂氧化铝）转变为Coble晶界扩散蠕变（$p=-3$）。钇在晶界处偏析会延缓晶界扩散蠕变机制动力学，于是晶界扩散蠕变机制就再次成为主要的控制机制。从整个系统而言，当显微组织具有的晶粒尺寸高于蠕变速率平台对应的晶粒尺寸时，晶界处就会产生富钇相沉淀析出，然而对于具有更小晶粒尺寸的显微组织来说，只会在晶界处富集钇，而不会产生沉淀析出。蠕变速率平台对应于晶界扩散的临时加速度，这与富钇第二相沉淀析出机制有关。这

种解释与烧结行为是一致的[LAR 06]。

利用关于掺杂钇的氧化铝（一种模型材料）的这些例子，我们希望强调晶界化学组成及其演化对控制高温蠕变的扩散机制的重要性。

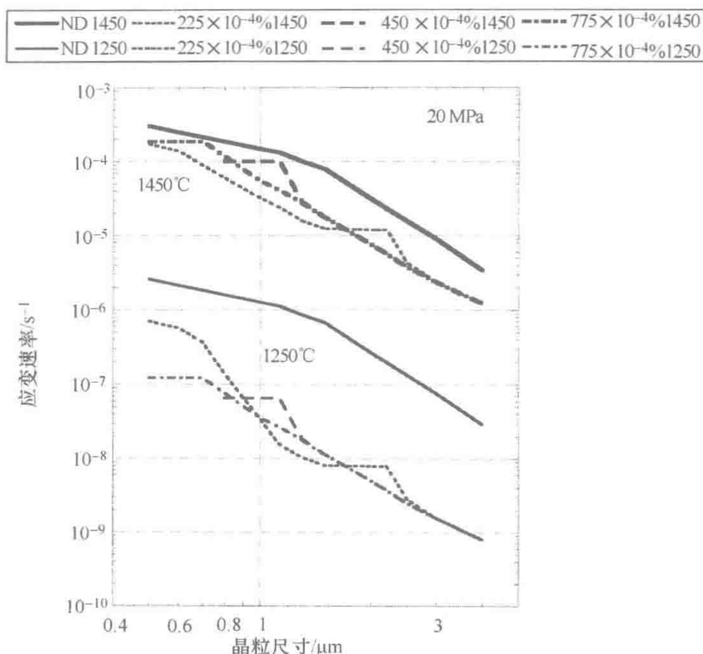


图 4.21　添加钇（225ppm、450ppm 和 775ppm Y/Al）或不添加钇的掺杂 MgO 氧化铝在 20MPa 应力下的蠕变速率关于晶粒尺寸的函数曲线。在 20MPa 应力下的 1250℃时的蠕变速率曲线是从 1450℃时的蠕变速率曲线计算的，计算时采用了不同掺杂水平和不同晶粒尺寸的表面激活能[LAR 02]。

4.4　晶界与超塑性

4.4.1　唯象理论与微观机制

对于许多细晶多晶体材料（包括陶瓷材料）来说，当它们承受高温（$T>0.5T_f$）力学载荷作用时，在断裂前会发生非常严重的变形（百分之几百）。

在低应力下的蠕变条件下，变形速率要高出几个数量级（$10^{-5}\sim10^{-3}s^{-1}$），要比经典的扩散蠕变的变形速率高。应力指数接近 1，这可以确保变形的稳定性，并能够抑制在小变形速率下就会导致断裂的缩颈现象。

由于高变形速率以及材料成形应用的缘故，大多数情况下超塑性是在拉伸加载条件下研究的，材料施加一定的伸长率或一恒定变形速率，而且在研究过

程中，流动应力将作为变形速率、变形温度和显微组织的函数。

流动应力对变形速率的敏感性可以用下面关系式中的指数 m 进行量化：

$$\sigma \propto \dot{\varepsilon}^{m} \tag{4.20}$$

实验结果可以表示为给定温度和晶粒尺寸下的流动应力关于变形速率的对数坐标曲线（见图4.22）。

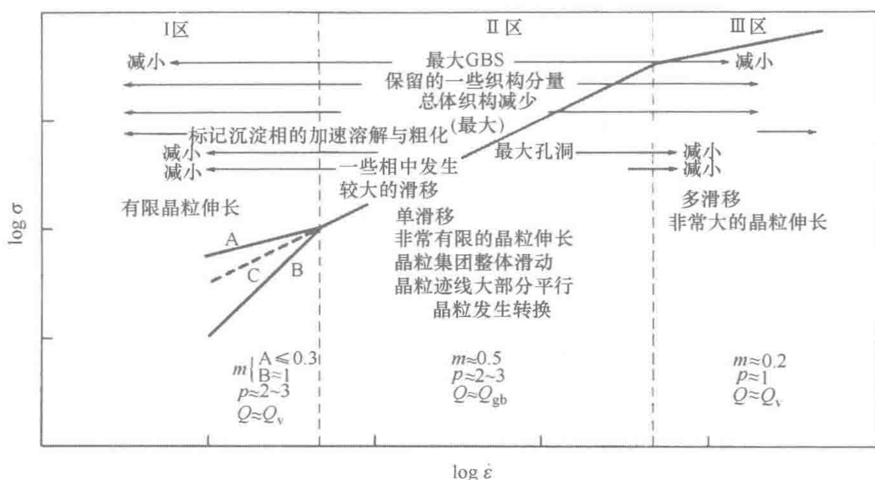


图4.22　唯象关系［$\log\sigma = f(\log\dot{\varepsilon})$］的参数总结以及该曲线几个区域的显微组织变化[KAS 87]。

这些曲线的斜率与应力对变形速率的敏感指数 m 相对应。超塑性源于几种变形机制的综合作用，其中晶界滑动在Ⅱ区中起主要作用，该区对应于最高的 m 值和最高的伸长率。变形速率的激活能对应于晶界扩散的激活能，晶粒尺寸指数对应于晶界扩散机制的晶粒尺寸指数（$p=3$）或体积扩散机制的晶粒尺寸指数（$p=2$）。

超塑性变形是局部不均匀变形[RAI 83]。在给定时刻，几种变形的微观机制会同时发生在几个显微组织区域。这种现象称为“微观组织多样性”（见图4.23）[GIF 82]。

超塑性变形行为的具体机制包括晶界扩散、晶粒转动与重排、晶界滑动与滑移协作和最终的晶界迁移，详细内容如下：

1）晶界扩散被认为是一种与其他微观机制相互作用的机制。

2）显著的晶粒转动（小于45°）一般发生在低变形速率条件下[GEC 76, MAT 77]。它源于晶界滑动速率之间的差异，这取决于晶粒周围的晶界类型[BEE 77]。晶粒的三维重排会导致初始相邻晶粒之间的分离。而且，由相邻晶界平面形成的晶粒就插在两个相邻晶粒之间（见图4.14）。

3）晶粒重排会受到晶粒转动的促进，因而似乎受晶界滑动控制。

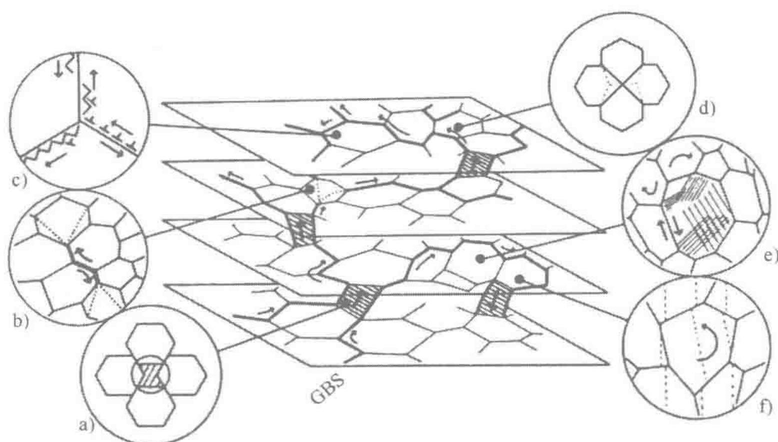


图 4.23 “微观组织多样性”效应：几种变形机制同时发生在几个不同的显微组织区域，例如 a）晶粒出现；b）扩散蠕变；c）位错沿着晶界滑移和攀移；d）晶粒转移；e）最大晶粒内的滑移；f）晶粒转动[GIF 82]。

4）一组晶粒沿着最大剪应力方向的协同滑动已经在图 4.24 中示意出来。它也伴随着晶界的协同迁移[AST94, ZEL94a, ZEL94b]。晶粒并不发生变形。晶粒的这种集体运动行为支持了晶粒团簇的概念，而且也表明了晶粒团簇对材料性能的重要意义[FIO 93]。晶间滑移的贡献在Ⅱ区是最大的，超过了 75%[CHO 93]。

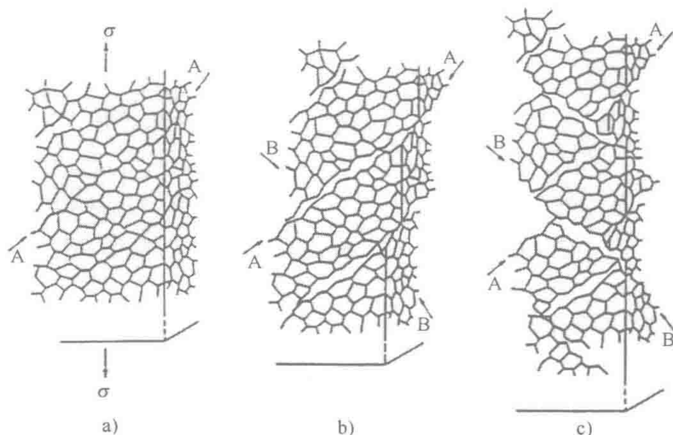


图 4.24 超塑性变形期间的协同晶界滑动：a）试样侧面表面的初始状态；b）由于晶粒团簇在滑动系统 A 中的剪切而发生的变形；c）又由于晶粒团簇在滑动系统 B 中的剪切而发生的变形[ZEL 94 a]。

前面已经提及了晶间位错在蠕变期间的重要作用。在细晶氧化铝（$d \leqslant$

1μm）中，在几何结构上结构有序的晶界在变形后会有位错产生。对晶间位错攀移已经在 Al-40% Zn 合金中进行了研究[CHA 78]。由晶界缺陷（如晶界台阶和三叉晶界）所引起的位错塞积会产生应力，从而导致晶粒内部位错的发射[DUN80,DUN81]（见图4.25）。这些位错会穿过晶粒，并与对面的晶界相互作用。位错吸收过程中会激发晶界滑动[KAI76,KAI02,VAL83a,VAL83b,VAL86]。

超塑性变形会减少全局织构这一事实并不支持晶格内位错在变形中的作用。人们通过对局部晶体学织构的精确原位测量着重给出了一种双相金属合金材料的晶粒伸长（正或负）波动值[VAL 93]。这证明Ⅱ区的晶间滑移就是晶界和三叉晶界处的应力协作过程，它并不会对整体伸长变形做出贡献。

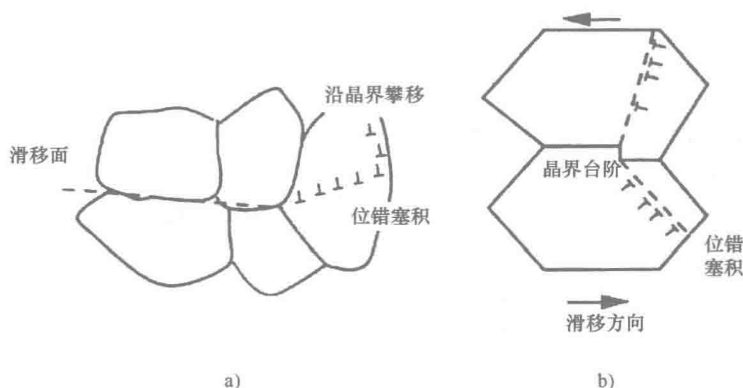


图4.25 由晶粒内部的位错发射进行协作的晶界滑动示意图：
a）由三叉晶界引起的位错塞积；b）由晶界台阶引起的位错塞积。

晶粒长大与晶界运动的增长有关，这源于在应力作用下的空位浓度[VET 99]。

总之，超塑性变形的共性特征如下：

1）具有伸长晶粒的初始不均匀显微组织在变形初期会变成具有等轴晶粒的显微组织。甚至在发生严重的伸长变形之后，晶粒仍然是等轴的。晶粒长大在低应力条件下具有最大值。

2）晶界滑动起主要作用，涉及由扩散控制的晶间位错滑移和攀移。晶粒集团的协同滑动与晶界迁移相耦合。

3）三维晶粒重排涉及晶粒转动。

4）涉及晶格内位错活动，但仍难以进行量化，到目前为止，其只对应一种协作机制，而不是具体的变形机制。

因而，“晶界位错蠕变模型”能够解释超塑性变形中涉及的大部分现象（见表4.4）。

表 4.4 “晶界位错蠕变模型”中考虑的微观机制

蠕变机制	微观机制
扩散蠕变	纯扩散
	晶界位错攀移诱发的扩散
晶界滑动	晶界位错的“纯滑移”运动
	受阻滑动——晶格内位错的发射
	晶格内位错吸收所“诱发”的滑动
晶界迁移	与间断位错相关的晶界台阶的运动
	扩散诱发的晶界迁移

4.4.2 不同模型

从前面的这些超塑性变形机制和显微组织结构特征可以看出，人们已经进行了许多模型的尝试。大部分模型只能部分预测超塑性变形的复杂特征。根据晶界滑动是通过扩散协作实现的还是晶体内位错发射协作实现的，可以将所提出的模型分为两类。然而，每一个模型都试图对超塑性变形给出一个全面的解释，尤其是变形速率的三个阶段。

4.4.2.1 通过扩散协作的晶界滑动

在超塑性变形机制的各种模型中，Ashby 和 Verall 在 1973 年提出的模型尽管简单，但仍是解释细晶多晶体材料超塑性基本机制和动力学的最直观的模型[ASH 73]。材料的伸长变形是通过晶粒的转移实现的，而晶粒尺寸或形状都没有发生任何变化。

对变形过程中显微组织不发生变化的原因可以做出如下解释，即变形主要是由晶界滑动引起的，而且在晶界滑动中伴随着扩散引起的物质迁移（见图 4.26）。晶粒中心在相对较长的距离（对于 +0.55 的真实变形，接近于晶粒尺寸）上不均匀地运动。

通过简单的几何推理，可以获得关于超塑性蠕变变形速率的表达式，该表达式的有效条件是忽略界面反应的影响，其具体形式如下：

$$\dot{\varepsilon} = 100\frac{\Omega D_{\mathrm{V}}}{kTd^2}\left(\sigma - \frac{0.72\Gamma}{d}\right)\left(1 + \frac{3.3\delta_{\mathrm{GB}}D_{\mathrm{GB}}}{dD_{\mathrm{V}}}\right) \tag{4.21}$$

式中，Γ 是晶界比能。

除了与 Γ 项对应的临界应力外，该方程恰好与 Nabarro-Herring 蠕变和 Coble 蠕变并行起作用时的变形速率的表达式相同。唯一的差别是该方程预测的变形速率是最快的，要高出 7 倍，这可能是由于蠕变协作是通过较少的物质以最短的距离扩散迁移所致，因而就会产生一个最高的变形速率。变形速率与应力和

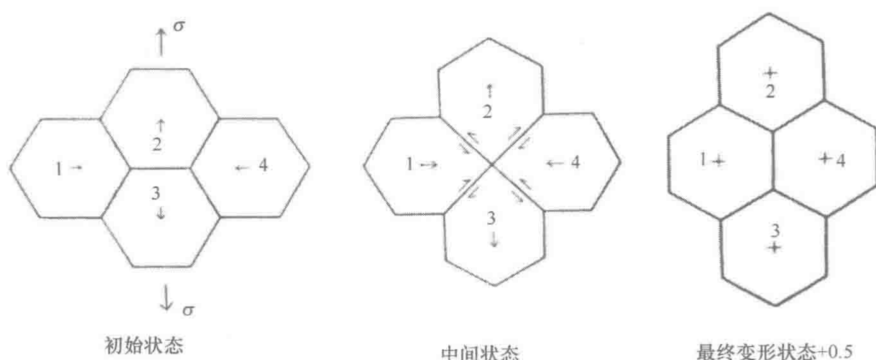


图4.26 超塑性变形示意图：这种变形是通过扩散协作引起的晶界滑动实现的。

晶粒尺寸之间的关系不发生改变。

自从前面提到的模型被提出以后，人们还开发了其他的模型，这些模型考虑了位错攀移，因而考虑了空位发生源和吸收源的离散性质，而且也考虑了界面反应的可能性，参考文献［ART 83］就给出了相关的例子。通过考虑晶粒的三维运动，可以获得一个更有实际意义的模型[LAN 91]。

这些模型虽然提及了晶间位错的运动，但实际上并没有考虑这些位错在超塑性中的作用。

4.4.2.2 位错运动控制的晶界滑动

根据这些模型，晶界滑动会受到不利取向晶粒的阻碍，或者受到晶界台阶的阻碍，这都会导致晶粒内位错的发射。这些位错会与对面的晶界相互作用。它们在晶界处的相互协作会使晶界滑动继续进行，从而控制变形[BAL 69b, MUK 71]。

变形速率与σ^2/d^2成正比例。根据滑移带模型，当作用应力增加的时候，应力指数和晶粒尺寸指数分别增加和减小[SPI 79]。

4.4.2.3 Perevezentsev 模型

通过考虑材料的物理参数和显微组织结构参数，该模型能够预测完整的 sigmoidal 变形曲线的基本特征[CHU 94, PER 92, PER 94]。该模型的一种基本思想就是位错和晶界之间的相互作用会激发晶界滑动[VAL 86]。该模型的另一种基本思想就是在变形期间的瞬间激发状态下，晶界会发生迁移。这种迁移源于晶格内位错流动而导致的晶界结构的去稳定化。进入晶界的位错核心会连续传播（见图4.27）。相关的自由体积大约会增加1%。这有助于扩散系数的局部增加（自从文献［VET 99］发表以来，该现象已经在实验上被观察到了），而且这也有助于减小滑动阻力。在处于激发态的晶界部分区域的末端会出现应力集中。应力集中的释放可以通过晶粒内部发射位错来实现。缺陷与对面晶界的相互作用对于保持

晶界这种自我激发过程的连续性来说是非常必要的。当大部分晶界都处于一种“激发状态”时，晶粒的牛顿黏性流动就实现了。这会产生一种超塑性变形，也会形成少量的位错，这种现象可以在晶格内观察到。

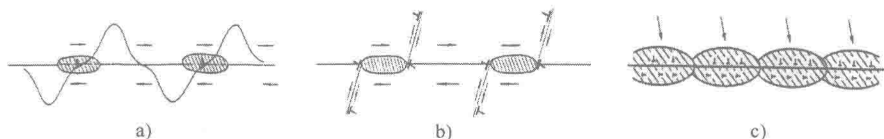


图 4.27 “准黏性流动”模型示意图。a）“准黏性流动岛”的形成，在该岛处会发生应力分散，这种应力分散是由于晶格内的位错吸收引起的；b）晶粒内的位错发射和改变取向关系的位错的出现。c）在大量的位错流动下，“准黏性流动区域”会部分发生重叠，从而沿着晶界处会形成一种连续的超塑性状态（箭头表示晶格位错流动）[PER 92]。

该模型会涉及由晶格内位错与晶界的相互作用引起的位错分解产物：

1）固着位错。它会引起额外的取向差，由于是短程扩散，因而其协作时间也很短（额外的取向差会从一个晶界到另一个晶界而发生变化，这就会导致在三叉晶界处存在旋转位移）。

2）滑移位错。它于变形期间在晶界处累积，不发生应力释放。位错的传播时间因而受到位错未到达相消位置前的障碍处的滑移位错分量的攀移所控制。

Sigmoidal 变形曲线的第二部分的宏观本构律如下：

$$\dot{\varepsilon}_{GB} = c\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^2\left(\frac{b}{d}\right)^2\frac{D_{GB}\delta_{GB}\mu}{kT} \tag{4.22}$$

在该方程中，唯一可调节的参数就是位错传播时间和晶界黏度比，这取决于晶界是处于激发态还是平衡态（见图 4.28）。

该模型有助于计算各种变形过程对整体变形的贡献（即晶界滑动、晶粒变形和扩散蠕变）。

4.4.3 晶粒长大和超塑性变形

超塑性变形经常伴随有晶粒长大，晶粒长大动力取决于变形速率，而且要比遭受相同热循环但没有发生变形的材料高得多。这种在超塑性条件下的变形材料中的晶粒加速长大现象已经在金属合金材料[CLA 73, WIL 84]以及陶瓷材料[BER 10, FIR 85]（见图 4.29）中进行了报道。

在 Sn-1% Bi 合金中，中间变形速率对应于对应变速率的高度敏感区域，因而所提出的晶粒长大机制就是基于在晶界处产生过量空位的思想，从而导致晶界运动的增加[CLA 73]。后来，对于这种由于超塑性变形而导致的晶粒长大加速现象，相应的解释模型考虑了晶界滑动所引起的三叉晶界处的损伤问题。

根据 Perevezentsev 模型，引起三叉晶界处额外取向差和旋转位移的位错与内

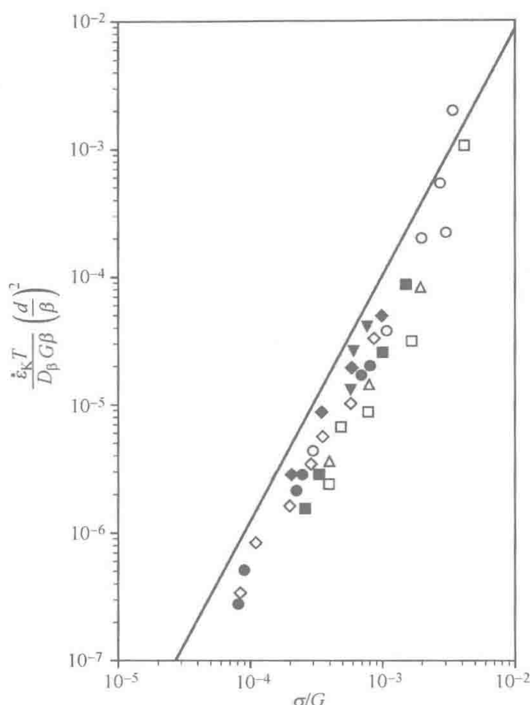


图 4.28　蠕变速率关于应力的函数曲线：模型［方程（4.23）］理论值和几种超塑性合金的实验值之间的比较[PER 92]。

外应力之间的相互作用会为晶界的迁移提供一种额外的驱动力。相比之下，晶界运动取决于固着位错和向错运动以及该运动与晶界运动之比。该模型提出了晶界迁移的解析表达式。当晶粒长大动力学由三叉晶界运动决定时，所提出的模型表达式为

$$\left(\frac{d}{b}\right)^3-\left(\frac{d_0}{b}\right)^3=D_{GB}\delta G((kT)^{-1}t \tag{4.23}$$

当晶粒尺寸接近纳米尺寸时，超塑性变形会涉及晶粒内部的塑性局域化问题，位错会在晶粒之间的多向晶界交汇处塞积。在晶界处没有玻璃相而且具有很细晶粒（150nm）的氧化钇稳定的氧化锆就属于这种情况[BER 10]。晶界滑动伴随两种协作机制，即由变形导致的晶粒动态长大或加速长大和晶粒内部位错带的形成（位错由三叉晶界处发射）。这些位错塞积被认为是源于加工硬化（位错增殖）和回复（位错攀移）之间的平衡。文献［WEE 68］认为回复是一种限制机制。

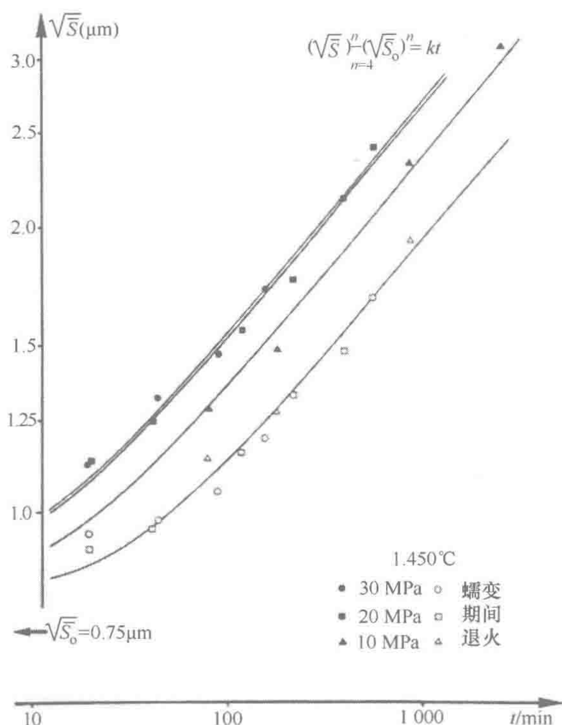


图 4.29 细晶氧化铝在 1450℃超塑性变形期间的晶粒长大加速曲线[FRI 85]。

4.5 展望：纳米材料的蠕变

最近十年，许多研究者已经致力于研究超细晶材料或纳米晶材料的变形和蠕变，包括金属材料[CHO80, MA10]和陶瓷材料[GHO 11]。对于这些材料来说，蠕变速率方程（如 Coble 所提出的方程）所预测的变形速率通常要比实验获得的变形速率高得多。为了解释这种差异，学者们提出了临界应力的概念，即在该临界应力以下，蠕变速率将为零；有的学者认为是与经典扩散机制串行起作用的界面反应机制的限制所致。对纳米材料的蠕变，已经提出了其他模型，如三线扩散蠕变模型（TLD）[WAN 95]或晶界相蠕变模型（GBP）[KIM 00]。TLD 蠕变是经典扩散蠕变向纳米晶材料的推广，它考虑了沿着三叉晶界（该模型中被称为三线晶界）的短程扩散和纳米材料中的很大的晶界面积。在该模型中，蠕变速率随着 δ^2/d^4 而变化，这种类型的蠕变只适用于晶粒尺寸 d 小于 4δ 的情况。GBP 蠕变将晶界看作是一个具有一定蠕变速率的单独相。变形速率与 D_{GB}/d^2 成正比例，但与晶界厚度 δ 无关，这与 Coble 蠕变形成了鲜明的对比。对于纳米晶材料来说，可靠

的蠕变实验数据是非常有限的，这主要是因为很难建立具有稳定显微组织的块体材料。因此，所建立的模型的相关参数几乎不可能通过实验来确定。

可以将蠕变行为和烧结行为进行一下比较。烧结工艺是获取致密材料的一种经典制造工艺，其显微组织可以得到控制。对在加载条件下的致密化速率，又可以发现其对晶粒尺寸的依赖关系与蠕变速率是相同的。同样，对于很小的晶粒尺寸来说，与扩散机制串行起作用的界面反应控制机制会成为导致更低致密化速率（与扩散机制相比）的原因。

本章所思考的一些问题表明扩散机制是如何成为高温塑性变形中的一种基本机制的。然而，具有一般显微组织结构的材料的蠕变定律无法外推至纳米晶材料。晶界高温动力学是理解和控制相关现象的主要手段。从蠕变的角度而言，纳米晶材料并没有达到人们的预期。

4.6 参考文献

[ART 83] ARTZ E., ASHBY M.F., VERRALL R.A., *Acta Metallurgica*, 31, p. 1977-1989, 1983.

[ASH 69] ASHBY M.F., *Scripta Metallurgica*, 3, p. 837-842, 1969.

[ASH 72] ASHBY M.F., *Acta Metallurgica*, 20, p. 877-879, 1972.

[ASH 73] ASHBY M.F., VERRALL R.A., *Acta Metallurgica*, 21, p. 149-16, 1973.

[AST 94] ASTANIN V.V., KAIBYSHEV O.A., FAIZOVA S.N., *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, p. 2617-2622, 1994.

[BAB 89] BABCOCK S.E., BALLUFI R.W., *Acta Metallurgica*, 37, p. 2357-2376, 1989.

[BAL 69a] BALL A., HUTCHINSON M.M., *Metal Science Journal*, 3, p. 1-18, 1969.

[BAL 69b] BALLUFFI R.W., *Physica Status Solidi*, 31, p. 443-463, 1969.

[BAL 79] BALLUFFI R.W., GRANATO A.V., *Dislocations in Solids*, F.R.N. Nabarro (ed.), vol. 13, p. 21-131, North Holland, Amsterdam, 1979.

[BAL 80] BALLUFFI R.W., *Grain Boundary Structure and Kinetics*, BALLUFFI R.W. (ed.), p. 297-329, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1980.

[BEE 77] BEERE W., *Journal of Materials Science*, 12, p. 2093-2098, 1977.

[BEE 78] BEERE W., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A 288, p. 177-196, 1978.

[BER 10] BERNARD-GRANGER G., ADDAD A., GUIZARD C., *Journal of the American Ceramic Society*, 93, p. 848-856, 2010.

[BOU 06] BOUCHET D., LARTIGUE-KORINEK S., MOLINS R., THIBAULT J., *Philosophical Magazine*, 86, p. 1401-1413, 2006.

[BUR 73] BURTON B., REYNOLDS G.L., *Acta Metallurgica*, 21, p. 1073-1078, 1973.

[CAH 62] CAHN J.W. *Acta Metallurgica*, 10, p. 789-798, 1962.

[CAH 04] CAHN J.W., TAYLOR J.E., *Acta Materialia*, 52, p. 4887-4898, 2004.

[CAI 09] CAILLARD D., MOMPIOU F., LEGROS M., *Acta Materialia*, 57, p. 2390-2402, 2009.

[CAN 72] CANNON W.R., *Philosophical Magazine*, A25, p. 1489-1497, 1972.

[CHA 86] CHAN S.W., BALLUFFI R.W., *Acta Metallurgica*, 34, p. 2191-2199, 1986.

[CHA 78] CHANDRA T., JONAS J.J., TAPLIN D.M.R., *Journal of Materials Science*, 13, p. 2380-2384, 1978.

[CHI 97] CHIANG Y.M., BIRNIEIII D., KINGERY W.D., *Physical Ceramics*, Chapter 5, p. 351-466, Wiley & Sons, New York, 1997.

[CHO 97] CHO J., HARMER M.P., CHAN H., RICKMAN J.M., THOMPSON A.M., *Journal of the American Ceramic Society*, 80, p. 1013-1017, 1997.

[CHO 93] CHOKSHI A.H., MUKHERJEE A.K., *Materials Science Engineering*, A, 171, p. 47-54, 1993.

[CHO 08] CHOKSHI A.H., *Materials Science Engineering*, A, 486, p. 439-446, 2008.

[CHU 94] CHUVIL'DEEV V.N., PEREVEZENTSEV V.N., PIROZHNIKOVA O.E., *Materials Science Forum*, 170-172, p. 433-438, 1994.

[CLA 73] CLARK M.A., ALDEN T.H., *Acta Metallurgica*, 21, p. 1195-1206, 1973.

[COB 63] COBLE R.L., *Journal of Applied Physics*, 34, p. 1679-1682, 1963.

[CRO 75] CROSSMAN F.W., ASHBY M.F., *Acta Metallurgica*, 23, p. 425-440, 1975.

[DOM 93] DOMINGUEZ R.A., CASTAING J., *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29, p. 1207-1211, 1993.

[DUN 80] DUNLOP G.L., NILSSON J.O., *Materials Science Engineering*, 42, p. 273-280, 1980.

[DUN 81] DUNLOP G.L., HOWELL P.R., *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructure*, HANSEN N., HORSEWELL A., LEFFERS T., LILHOLT H. (ed.), p. 261-269, 1981.

[FIO 93] FIONOVA L., KONOKENKO O., MATVEEV V., PRIESTER L., LARTIGUE S., DUPAU F., *Interface Science*, 1, p. 207-211, 1993.

[FRI 85] FRIDEZ J.D., CARRY C., MOCELLIN A., *Advances in Ceramics*, 10, p. 720-740, 1985.

[GEC 76] GECKINLI A.E., BARRET C.R., *Journal of Materials Science*, 11, p. 510-521, 1976.

[GHO 11] GHOSH S., *Journal of the European Ceramic Society*, 31, p. 1027-32, 2011.

[GIF 75] GIFKINS R.C., LANGDON T.G., MCLEAN D., *Metal Science*, 9, p. 141-144, 1975.

[GIF 82] GIFKINS R.C., PATON N.E., HAMILTON C.H., *Superplastic Forming of Structural Alloys*, p. 3-26, Metallurgical Society of AIME, New York, 1982.

[HAN 04] HANYU S., NISHIMURA H., MATSUNAGA K., YAMAMOTO T., IKUHARA Y., SAKUMA T., *Materials Transactions*, 45, p. 2122-2127, 2004.

[HAU 05] HAUSSONNE J.M., CARRY C., BOWEN P., BARTON J., *Céramiques et verres principes et techniques d'élaboration, traité des matériaux*, vol. 16, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2005.

[HER 50] HERRING C., *Journal of Applied Physics*, 21, p. 437-445, 1950.

[HEU 80] HEUER A.H., TIGHE N.J., CANNON R.M., *Journal of the American Ceramic Society*, 63, p. 53-58, 1980.

[HIR 82] HIRTHE J.P., LOTHE J., *Theory of Dislocations*, 2nd edition, Wiley & Sons, New York, 1982.

[HOR 87] HORIUCHI R., FUKUTOMI H., TAKAHASHI T., *Fundamentals of Diffusion Bonding*, ISHIDA Y. (ed.), p. 347-372, Elsevier, Amsterdam, 1987.

[KAI 76] KAIBYSHEV O.A., VALIEV R.Z., ASTANIN V.V., *Physica Status Solidi A*, 35, p. 403-413, 1976.

[KAI 02] KAIBYSHEV O.A., *Materials Science Engineering*, A324, p. 96-102, 2002.

[KAS 87] KASHYAP B.P., MUKHERJEE A.K., *Fundamentals of Diffusion Bonding*, ISHIDA Y. (ed.), p. 397-420, Elsevier, Amsterdam, 1987.

[KAT 95] KATO M., MORI T., *Philosophical Magazine*, A68, p. 939-949, 1993.

[KEG 73] KEGG G.R., HORTON C.A.P., SILCOCK J.M., *Philosophical Magazine*, 27, p. 1041-1055, 1973.

[KIM 00] KIM H.S., ESTRIN V., BUSH M.B., *Acta Materialia*, 48, p. 493-504, 2000.

[KOK 81] KOKAWA H., WATANABE T., KARASHIMAS., *Philosophical Magazine*, A44, p. 1239-1254, 1981.

[KOM 72] KOMEM Y., PETROFF P., BALLUFFI R.W., *Philosophical Magazine*, 26, p. 239-252, 1972.

[LAG 75] LAGARDE P., BISCONDI M., *Journal de Physique*, Colloque C4, p. 297-308, 1975.

[LAN 91] LANGDON T.G., *Materials Science Engineering*, A, 137, p. 1-11, 1991.

[LAN 09] LANGER J., HOFFMANN M.J., GUILLON O., *Acta Materialia*, 57, p. 5454-5465, 2009.

[LAR 88] LARTIGUE S., PRIESTER L., *Journal of the American Ceramic Society*, 71, p. 430-437, 1988.

[LAR 94] LARTIGUE-KORINEK S., DUPAU F., *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, p. 293-302, 1994.

[LAR 02] LARTIGUE-KORINEK S., CARRY C., PRIESTER L., *Journal of the European Ceramic Society*, 22, p. 1525-1541, 2002.

[LAR 06] LARTIGUE-KORINEK S., LEGROS C., CARRY C., HERBST F., *Journal of the European Ceramic Society*, 26, p. 2219-2230, 2006.

[LAR 11] LARTIGUE-KORINEK S., BOUCHET D., BLELOCH A., COLLIEX C., *Acta Materialia*, 59, p. 3519-3527, 2011.

[LEE 70] LEE D., *Materials Transactions*, 1, p. 309-311, 1970.

[LIF 63] LIFSHITZ I.M., *Soviet Physics*, JETP, 17, p. 909-920, 1963.

[MA 10] MA Z.Y., LIU F.C., MISHRA R.S., *Acta Materialia*, 58, p. 4693-4704, 2010.

[MAT 77] MATSUKI K., MONITA H., YAMADA M., MURAKAMI Y., *Metal Science*, 11, p. 156-153, 1977.

[MAT 03] MATSUNAGA K., NISHIMURA H., MUTO H., YAMAMOTO T., IKUHARA Y., *Applied Physics Letters*, 82, p. 1179-1181, 2003.

[MOL 03] MOLDOVAN D., WOLF D., PHILLPOT S.R., MUKHERJEE A.K., GLEITER A.H., *Philosophical Magazine Letters*, 83, p. 29-38, 2003.

[MOM 09] MOMPIOU F., CAILLARD D., LEGROS M., *Acta Materialia*, 57, p. 2198-2209, 2009.

[MOM 10] MOMPIOU F., LEGROS M., CAILLARD D., *Acta Materialia*, 58, p. 3676-3689, 2010.

[MON 90] MONZEN R., SUMI Y., KITAGAWA K., MORI T., *Acta Metallurgica et Materialia*, 38, p. 2553-2560, 1990.

[MON 92] MONZEN R., SUMI Y., *Materials Science Engineering*, A 159, p.193-198, 1992.

[MUK 71] MUKHERJEE A.K., *Materials Science Engineering*, A, 8, p. 83-89, 1971.

[NAB 48] NABARRO F.R.N., Deformation of crystals by the motion of single ions, Report of a Conference on Strength of Solids, The Physical Soc., Bristol, p. 75-90, 1948.

[NAB 95] NABARRO F.R.N., DE VILLIERS H.L., *The Physics of Creep*, p. 103-178, Taylors and Francis, London, 1995.

[NAK 07] NAKAGAWA T., SAKAGUSHI I., SHIBATA N., MATSUNAGA K., MIZOGUCHI T., YAMAMOTO T., HANEDA H., IKUHARA Y., *Acta Materialia*, 55, p. 6627-6633, 2007.

[PER 92] PEREVEZENTSEV V.N., RYBIN V.V., CHUVIL'DEEV V.N., *Acta Metallurgica et Materialia*, 40, p. 887-894, 1992.

[PER 94] PEREVEZENTSEV V.N., CHUVIL'DEEV V.N., LARIN S.A., *Materials Science Forum*, 170-172, p. 613-620, 1994.

[POI 76] POIRIER J.P., *Plasticité à haute température des solides cristallins*, Eyrolles, Paris, 1976.

[PON 78] POND R.C., SMITH D.A., SOUTHERDERN P.W.J., *Philosophical Magazine*, A37, p. 2-40, 1978.

[RAI 83] RAI G., GRANT N.J., *Metallurgical and Materials Transactions*, 14A, p. 1451-1458, 1983.

[RAJ 71] RAJ R., ASHBY M.F., *Metallurgical and Materials Transactions*, 2, p. 1113-1127, 1971.

[REA 85] READING K., SMITH D.A., *Philosophical Magazine*, A, 51, p. 71-78, 1985.

[SCH 81] SCHNEIBEL J.H., COBLE R.L., CANNON R.M., *Acta Metallurgica*, 29, p. 1285-1290, 1981.

[SHE 97] SHEIKH-ALI A.D., LAVRENTYEV F.F., KAZAROV YU.G., *Acta Materialia*, 45, p. 4505-4512, 1997.

[SPI 78] SPINGARN J.R., NIX W.D., *Acta Metallurgica*, 26, p. 1389-1398, 1978.

[SPI 79] SPINGARN J.R., NIX W.D., *Acta Metallurgica*, 27, p. 171-177, 1979.

[SUT 95] SUTTON A.P., BALLUFFFI R.W., *Interfaces in Crystalline Solids*, Oxford University press, Oxford, 1995.

[TON 02] TONG W.S., RICKMAN J.M., CHAN H.M., HARMER M.P., *Journal of Material Research*, 17, p. 348-352, 2002.

[VAL 83a] VALIEV R.Z., GERTSMAN V.Y., KAIBYSTSHEV O.A., *Physica Status Solidi A*, 77, p. 97-111, 1983.

[VAL 83b] VALIEV R.Z., KAIBYSHEV O.A., ASTANIN V.V., EMALETDINOV A.K., *Physica Status Solidi A*, 78, p. 439-448, 1983.

[VAL 86] VALIEV R.Z., GERTSMAN V.Y., KAIBYSTSHEV O.A., *Physica Status Solidi A*, 97, p. 11-56, 1986.

[VAL 93] VALIEV R.Z., LANGDON T.G., *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, p. 949-954, 1993.

[VET 99] VETRANO J.S., SIMONEN E.P., BRUEMMER S.M., *Acta Materialia*, 47, p. 4125-4129, 1999.

[WAN 95] WANG N., WANG Z., AUST K.T., ERB U., *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, p. 519-528, 1995.

[WAT 78] WATANABE T., DAVIES P.W., *Philosophical Magazine*, A37, p. 649-681, 1978.

[WAT 84] WATANABE T., *Res Mechanica*, 11, p. 47-84, 1984.

[WEE 55] WEERTMAN J., *Journal of Applied Physics*, 26, p. 1213-1217, 1955.

[WEE 57] WEERTMAN J., *Journal of Applied Physics*, 28, p. 362-364, 1957.

[WEE 68] WEERTMAN J., *Transactions of the American Society of Metals*, 61, p. 681-694, 1968

[WIL 84] WILKINSON D.S., CACERES C.H., *Acta Metallurgica*, 32, p. 1335-1345, 1984.

[WOL 68] WOLKODOFF V.E., R.E. US Patent N° 3, 377, 176, 9 April, 1968.

[YOS 99] YOSHIDA H., IKUHARA Y., SAKUMA T., *Philosophical Magazine Letters*, 79, p. 249-256, 1999.

[YOS 02] YOSHIDA H., IKUHARA Y., SAKUMA T., *Acta Materialia*, 50, p. 2955-2966, 2002.

[ZEL 94a] ZELIN M.G., KRASILNIKOV N.A., VALIEV R.Z., GRABSKI M.W., YANG H.S., MUKHERJEE A.K., *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, p. 119-131, 1994.

[ZEL 94b] ZELIN M.G., LEE W.B., MUKHERJEE A.K., *Journal of Material Research*, 9, p. 2467-2469, 1994.

第5章
晶间疲劳

5.1 前言

在本章中，将重点介绍低周疲劳（LCF）。低周疲劳与合金和金属材料有关，其对应的生命周期大约在循环次数为 $10^3 \sim 10^5$ 范围，并且涉及严重的循环塑性变形。

循环塑性一般通过在试样上进行简单的力学试验（通常为拉伸—压缩试验）来进行表征，实验设备上配备一个引伸计，能够控制一个给定幅值 $\Delta\varepsilon$ 的周期变形（见图 5.1a）。为了了解更多细节内容，读者可参考文献［DOQ 09］和［PIN 08］。在这些试验期间，我们可以记录应力响应和迟滞回线（见图 5.1b）。对初始的纯“软化”金属，我们可以注意到，在最终达到一个稳定状态之前，会发生周而复始的瞬时硬化。在某些情况下，在达到这种稳定状态之前，我们也能够看到一种软化现象。在应力减小之前，在经历较大循环次数的加载期间，应力保持稳定。应该注意到，一些合金，尤其是通过共格和有序沉淀析出相（如超合金中的 γ' 相）进行强化的合金，初始发生强化，然后发生软化。于是在所有情况下，我们都可以看到与裂纹存在相关的宏观损伤。

因而我们可以概略地区别两种类型的瞬时演化行为（见图 5.1c），即循环硬化和循环软化。可以将总应变幅值 $\Delta\varepsilon_t$ 分解为弹性部分 $\Delta\varepsilon_e$ 和塑性部分 $\Delta\varepsilon_p$，它们之间的关系式为

$$\Delta\varepsilon_t = \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_p = \frac{\Delta\sigma}{E} + \Delta\varepsilon_p \tag{5.1}$$

本章由 André PINEAU and Stedphen TNTOLOVICH 著.

式中，$\Delta\sigma$ 是测量的应力幅值；E 是弹性模量。

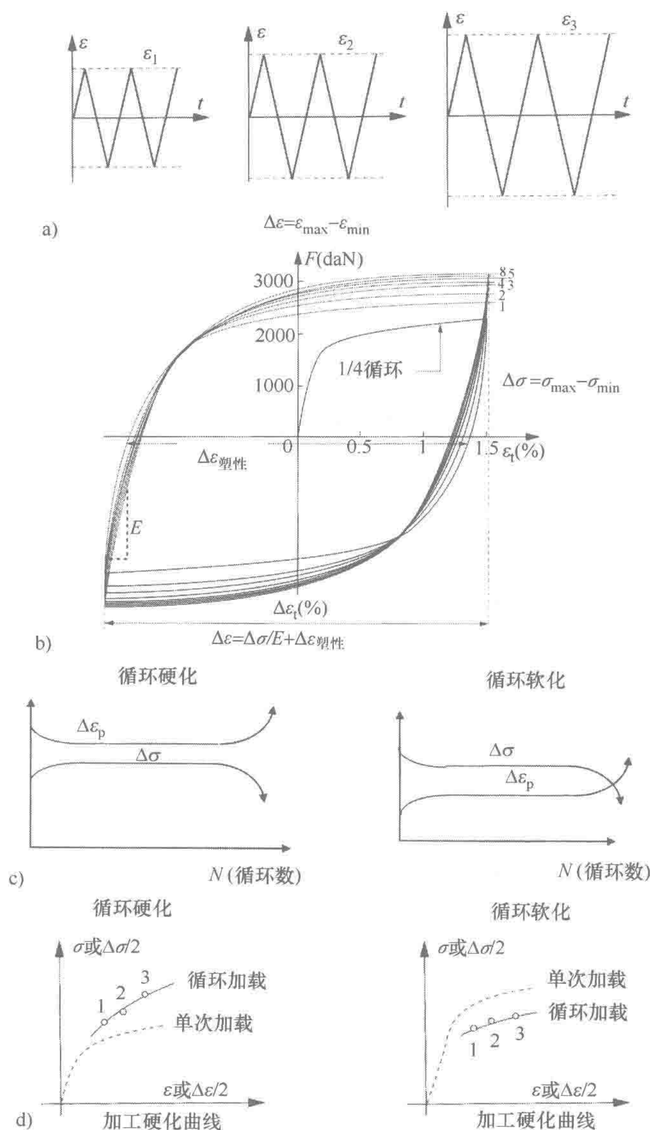


图 5.1　应变加载下的疲劳试验的基本原理：a）应变循环加载；b）记录往复循环的应力-应变迟滞回线；c）与循环数相关的应力演化（循环硬化和软化）；d）循环加载和单次加载条件下的加工硬化曲线[DOQ 09, PIN 08]。

通过画出基于不同变形程度获得的迟滞回线的包络线，我们可以定义循环加工硬化曲线。循环加工硬化曲线可以与单次加工硬化曲线进行比较，其中单次加工硬化曲线是从循环加工硬化曲线的前四分之一部分得到的（见图5.1d）。

对于一些相对纯净的单相金属合金而言，在上述条件进行应力加载时，疲劳裂纹的萌生方式和扩展方式经常是穿晶进行的，如图5.2a所示。

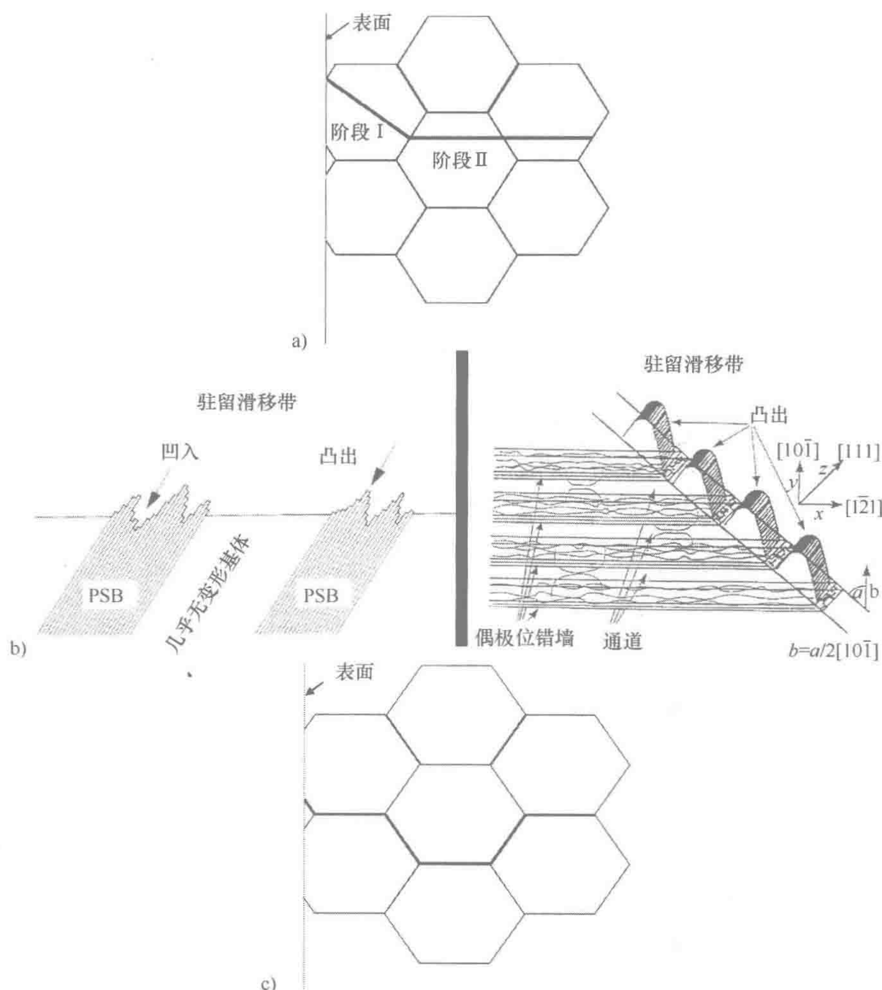


图5.2　疲劳裂纹的萌生和扩展：a）裂纹扩展的第Ⅰ阶段和第Ⅱ阶段；b）显微裂纹沿着驻留滑移带（PSB）萌生：与滑移带的不可逆性相关的表面凹凸形成机制（左图）及驻留滑移带（PSB）的结构与表面凹凸的关系（右图）[DOQ 09]；c）用粗实线表示的晶间裂纹萌生与扩展。

裂纹沿着晶体学平面（如在面心立方结构（FCC）晶体中的（111）面）上的驻留滑移带（PSB）萌生（见图5.2b）。然后它们扩展到一个很小的距离（大约为一个晶粒的尺寸）（此时为第Ⅰ阶段），然后裂纹进行分叉（此时为第Ⅱ阶段），沿着与外加应力垂直的宏观平面进行扩展。在大多数情况下（这也是本章的主题），裂纹萌生和/或扩展均以晶间方式进行（见图5.2c）。

通常而言，裂纹总是在表面进行萌生的，这主要因为两个原因：

1）位错出现后，在表面上形成的微观凹凸的影响（如第Ⅰ阶段的穿晶断裂，参见参考文献［DOQ 09，PIN 08］），或者晶粒边界处与变形协调问题有关的应力集中的影响（这将在本章进行讨论）；

2）由于环境引起的晶内损伤和（尤其是）晶间损伤[PIN 09]（也将在本章进行讨论）。

本章的结构就是根据这种区别进行组织的。我们将首先重点介绍在没有显著环境影响下低温疲劳造成的晶间损伤。然后我们将考虑高温疲劳情况，此时晶间氧化扮演着重要的角色。

对上述两种极端情况进行报道之后，将总体介绍所建立的减少晶间疲劳的方法。众所周知，这种损伤模式通常会导致疲劳寿命的降低。

5.2 低温晶间疲劳

5.2.1 解释晶间疲劳所考虑的几种尺度

为了解释（而且最终结果是限制甚至消除）多晶金属和合金疲劳中所观察到的晶间断裂，必须考虑几种尺度。

在宏观尺度上，应力水平是需要研究的第一变量。在体心立方（BCC）晶体中，这种应力水平很大程度上取决于应变幅值、应变速率和温度。我们将会证明，这种宏观尺度本身就与晶内滑移特性联系在一起，能够有助于解释在α铁（纯铁和非纯铁）中所观察到的某些现象。

在介观尺度（晶粒尺度）上，必须考虑两个因素，即滑移特性和晶粒之间的变形均匀性。滑移特性（平面滑移或曲面滑移）会影响作用在晶界上的应力。我们在后面将会证明这方面的内容，尤其是针对面心立方（FCC）合金的情况。在这些合金中，晶间断裂优先以平面滑移特性发生。

从晶粒到晶粒滑移的分布均匀性也在疲劳中扮演着重要的角色。

让我们考虑多晶体中的一个晶粒。在这个晶粒内作用的应力以及作用在该晶粒周围晶界上的应力不仅取决于晶粒取向，而且也取决于相邻晶粒

的取向。下面的情形会引起晶间结合能力的损失：将两个晶粒隔离的晶界处的法线与最大主应力（单向拉伸应力）平行，而且两个被晶界隔离的晶粒与相邻的晶粒（即我们称之为构成“基体”的晶粒）相比，几乎不发生变形。

容易看出，在上述情形中，与这两个晶粒（几乎不变形）和“基体”（发生更大的变形）之间的变形差直接成正比例的应力会附加到作用于晶界上的正应力上[BER 81]。

最近对铝合金（加氢后发生脆化）晶间断裂的一项研究已经表明，晶界的这一方向以及被该晶界隔离的两个晶粒的接近会促进晶间断裂[POU 11]。晶粒的尺寸也会强烈影响发生晶间疲劳的参数。

在微观尺度（严格说是晶界尺度）上，晶界的（共格和非共格）性质也扮演着必要的角色。我们有幸针对面心立方（FCC）合金的孪晶界（$\Sigma=3$）在这方面进行了更为深入的研究。

晶界上可能存在的偏析杂质也会影响晶界的结合强度（见第6章）。因此，在α铁中，氧、磷和硫等杂质会降低晶界的结合能，而其他元素（硼、碳和氮）则会“增强”晶界的结合能力。Cottrell已经在理论上证明了后面这种情况[COT89, COT90a, COT90b]。通常在这种水平（即名义化学成分和热处理水平）上能够避免晶间疲劳。

5.2.2 α铁及其他体心立方（BCC）金属与合金的研究

在所有体心立方（BCC）结构金属材料中，对α铁的研究是最为普遍的，因为它具有重要的工程技术意义。然而令我们惊奇的是，对该种金属的研究频率要比面心立方（FCC）结构金属材料少得多，这些面心立方结构金属材料中最为突出的就是铜（参见文献［POL 9］或文献［SUR 98］中的例子）。在描述α铁中发生晶间疲劳所需要的条件之前，我们将首先回顾体心立方（BCC）晶体材料在位错尺度上的变形特点。除了纯铁之外，我们也将关注铁素体不锈钢和Fe-Si合金，它们也已经得到广泛研究。

5.2.2.1 体心立方（BCC）晶体材料的变形

接近室温时，体心立方（BCC）金属（与面心立方（FCC）结构金属相反）的变形抗力强烈依赖于温度、变形速率和间隙杂质（参见文献［FRO82，SOM98a，SOM98b］中的例子）。

应力σ可以分解为两项，即非热分量σ_G和热激活分量σ^*（有时也称为等效应力），则有

$$\sigma=\sigma_G+\sigma^* \tag{5.2}$$

因此，弹性极限或流动应力σ随温度的变化就可以表示为图5.3所示的形

式。就铁和其他体心立方（BCC）金属而言，在该图中定义的温度 T_0 接近于室温，但取决于应变速率。这一温度随着应变速率的增加而显著增加。因而，对于具有缓慢变形速率（约为 $10^{-4}s^{-1}$）的纯铁来说，$T_0=250K$，然而在更高的应变速率下（约为 $10^{-1}\sim1s^{-1}$，例如约为 1kHz 的高频疲劳就会遇到这种情况），$T_0=350\sim400K$。非热分量 σ_G（和相应的分切应力 τ_G）几乎与温度无关，而与位错密度 ρ 的关系可以用下式表示，即

$$\tau_G=\alpha\mu b\sqrt{\rho} \tag{5.3}$$

式中，μ 是剪切模量；b 是柏氏矢量的模（$b=a/2<111>$），a 是体心立方（BCC）晶格的晶胞参数；α 是一个常数（对于铁而言，大约为 0.10）。

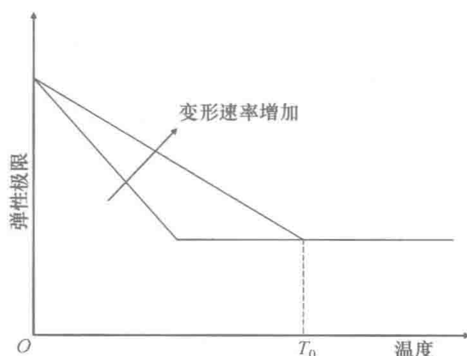


图 5.3 体心立方结构（BCC）金属和合金的弹性极限随着温度和变形速率的变化示意图。T_0 表示塑性变形热激活的转变温度。

热激活分量 σ^* 和相应的分切应力 τ^* 取决于温度 T 和剪切变形速率 $\gamma^{\cdot}$。它几乎不随位错密度而变化，可以用下式表示[FRO 82]，即

$$\gamma^{\cdot}=\gamma_p^{\cdot}\left(\frac{\tau^*}{\mu}\right)^2\exp-\left\{\frac{\Delta F_p}{kT}\left[1-\left(\frac{\tau^*}{\tau_p}\right)^{3/4}\right]^{4/3}\right\} \tag{5.4}$$

式中，$\gamma_p^{\cdot}\approx10^{11}s^{-1}$；$\Delta F_p$ 是激活能，在铁中 $\Delta F_p\approx0.10\mu b^3$，$\tau_p\approx10^{-2}\mu$。由温度 T_0 可以证明，对于式（5.3）和式（5.4）来说，$\tau^*=\tau_G$，因而在转变温度 T_0 以上，热激活是充分的，且 $\tau^*\approx0$。

塑性变形的热激活归因于螺型位错的特别作用（参见 Caillard 最近的基于电子显微镜的原位变形研究[CAI 10a, CAI10b]）。柏氏矢量为 $a/2<111>$ 的螺型位错在 {110}、{112} 和 {123} 晶面上具有一个延长的核心。在低应力下，螺型位错是固着位错，并优先位于体心立方（BCC）晶格的 Peierls 谷上[FRI 64]。由于具有近似刃型位错特征的位错双割阶的形成和运动，螺型位错会从一个谷跃迁到另一个谷。这种跃迁需要热激活，即处在低温条件下，在外加应力的作用下，螺型位错能够穿过晶格谷。

因而，在体心立方（BCC）晶体中，分量σ^*（或τ^*）源于位错运动所固有的物理机制。它不是源于这些位错之间的直接相互作用，与温度高于T_0时所发生的情况是相反的。多晶α铁中τ^*（或σ^*）随着温度和应变速率的变化如图5.4a所示[SOM 98,SOM98]，而图5.4b中也给出了纯单晶铌的相应变化[ACK 83]。值得注意的是，这两种材料的曲线彼此非常接近。

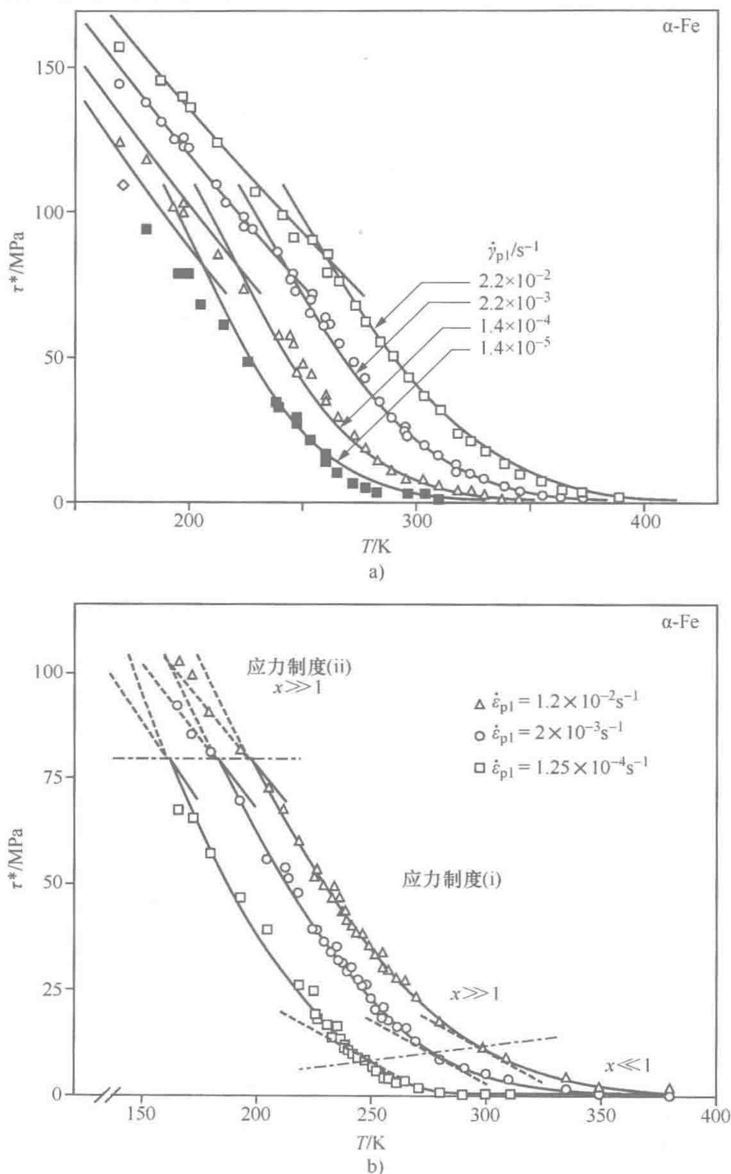


图5.4 弹性极限随着温度和变形速率的变化：a）纯多晶铁[SOM 98a,SOM 98b]；b）纯单晶铌[ACK 83]。

体心立方（BCC）晶格结构金属的另一种奇异性是拉伸和压缩力学行为的不对称。这种不对称性已经在单晶试验中得到了证实（参见 Magnin 等人关于 Fe-Si 合金的例子[MAC 79]）。由于依赖于晶体的取向性，晶体材料拉伸和压缩时的变形抗力是不同的。这种现象是直接由螺型位错的核心结构引起的。

单晶试样在进行循环加载变形时，拉伸和压缩力学行为的不对称性通常伴随着试样形状的变化。

在多晶体材料中，当这种不对称性是以晶粒尺度发生时（即 $T < T_0$），在一种连续变形的作用下，它会在晶界尺度上产生缺口效应和应力集中，这种连续变形称为显微组织结构的“棘轮效应”。

5.2.2.2 体心立方（BCC）多晶体的晶间疲劳、一般力学行为及杂质的影响

Sommer 等人已经深入地研究了“杂质”（在这里仅指碳）对 α 铁单晶和多晶疲劳行为的影响[SOM 98a, SOM 98b]。这些研究者已经清楚地说明了温度对循环加载力学行为的影响（见图 5.5 和图 5.6）。

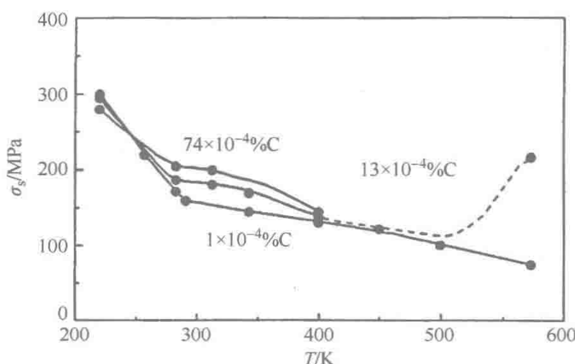


图 5.5 α 铁刚刚断裂前处于稳定状态时的应力幅值的变化，涉及几种含碳量，并且应力幅值作为温度的函数，$\Delta\varepsilon_p = 2\times10^{-3}$[SOM 98a, SOM 98b]。

图 5.5 总结了碳的影响，从图中我们可以看出几个有趣的特点。就所有情况而言，不管含碳量（$1\times10^{-4}\%$、$13\times10^{-4}\%$ 和 $74\times10^{-4}\%$）如何，当温度降到室温以下时，循环加工硬化曲线会迅速上升。这种变化与塑性变形的热激活有关，这已经在前面有所提及。令人惊奇的是，在很“低”温度（220K，即 -53℃）下，极纯的铁（含 $1\times10^{-4}\%$ 碳）要比含有 $74\times10^{-4}\%$ 碳的铁具有更高的变形抗力。

这种与少量碳添加相关的变形抗力降低现象，已经被归因于螺型位错运动的增加，这是由于在碳原子存在的条件下双割阶形成的激活能减小所致[SAT73, SOM98, SOM98]。

当高于转变温度 T_0时，可以观察到所预期的含碳量的影响，即碳的添加导

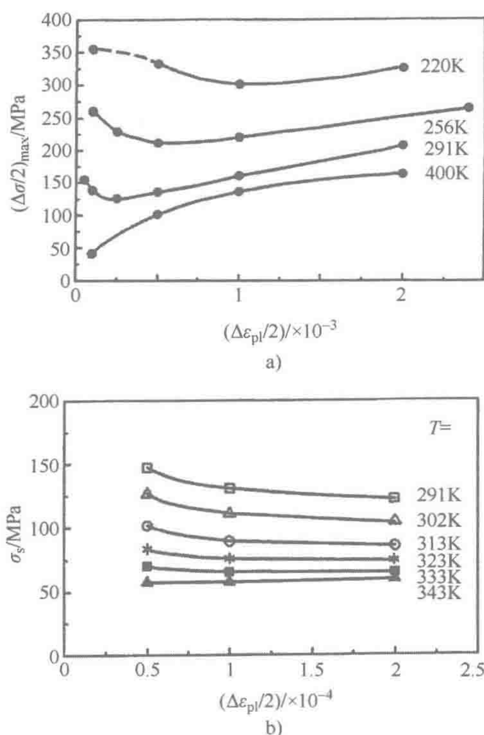


图 5.6 纯铁在不同温度下的循环加工硬化：a）$\Delta\varepsilon_p=1\times10^{-4}\sim1\times10^{-3}$，$T=220\sim400K$；b）$\Delta\varepsilon_p=1\times10^{-4}\sim4\times10^{-4}$，$T=291\sim343K$[SOM 98a, SOM 98b]。

致了硬化现象，在“高”温（573K，即300℃）条件下，所观察到的加工硬化曲线的上升是由于动态时效现象（也称为蓝脆）所致。

仔细观察图5.6中的曲线可以发现，当变形减小时，低温（$T<291K$）循环加工硬化曲线再一次令人惊奇地上升了。这与通常所观察到的现象是相反的，可以从图中所示的400K温度（即大于温度T_0）下所获得的曲线得到证实。

为了解释这种相当出人意料的力学行为，研究者们已经提出了变形不均匀性的思想。当处于低变形速率（$\leqslant10^{-4}s^{-1}$）时，多晶体的变形具有复合特征，即一些晶粒保持弹性变形，而其他一些晶粒发生塑性变形。这些晶粒的局部变形速率可能会比外加变形速率高得多。这就会导致反常“硬化”现象。

这种观点对于试样尺度上的变形空间不均匀性而言，似乎是有道理的。当然最近发展起来的数字图像相关技术使我们能够确定这一观点是有道理的。

当温度高于T_0（300K）时，α铁的疲劳寿命几乎与温度无关，图5.7所报道的试验结果可以证明这一点。在转变温度以下，铁的疲劳寿命会降低，尤其是在温度和应变幅值都低的条件下更是如此。

Manson-Coffin 定律描述了疲劳寿命 N_f 作为塑性应变幅值 $\Delta\varepsilon_p$ 函数的变化规律，然而在 T_0 温度以下，该定律无法再加以证实，如图 5.8 所示。

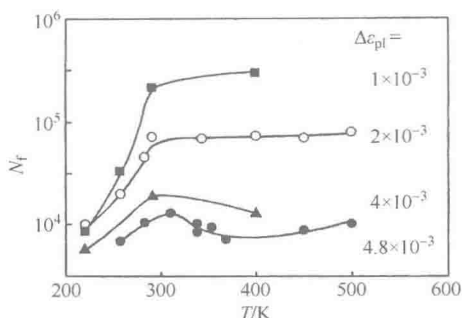


图 5.7 纯铁的疲劳寿命与试验温度之间的函数关系（$\Delta\varepsilon_p = 1\times10^{-1} \sim 4.8\times10^{-1}$，试验在干燥空气下进行）[SOM 98a, SOM 98b]。

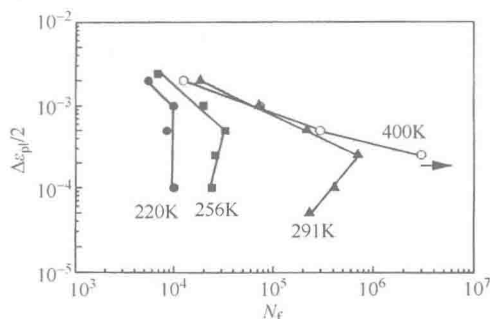


图 5.8 纯铁在 220～400K 的不同温度下的低周疲劳寿命曲线（Manson-Coffin 曲线）[SOM 98a, SOM 98b]。

这种疲劳寿命的降低以及对 Manson-Coffin 定律的偏离是与晶间断裂同时出现的，至少在裂纹萌生阶段是这样的，然而在 T_0 温度以上，尤其在渗碳铁（含 74×10^{-4}% 碳）中，疲劳裂纹是沿着驻留滑移带以穿晶断裂的方式萌生的（见图 5.9）。

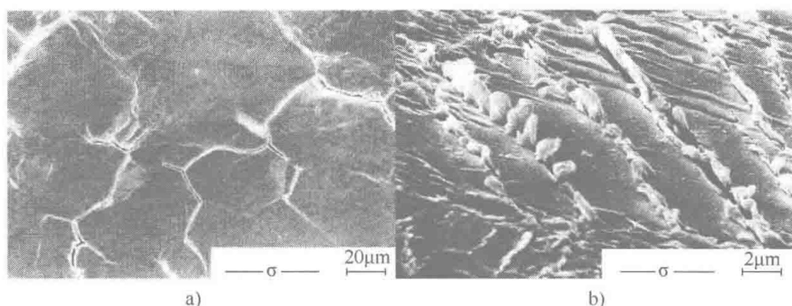


图 5.9 α 铁的疲劳：a）在 $T = 220$K、$N_f = 1\times10^4$ 时萌生的晶间裂纹；b）在含碳量为 74×10^{-4}% 的铁中的驻留滑移带上萌生的晶内裂纹（$T = 343$K、$\Delta\varepsilon_p = 2\times10^{-3}$ 和 $N_f = 8.3\times10^{-4}$ 循环次数）[SOM 98a, SOM 98b]。

我们回顾前面的内容可知，添加碳具有双重影响，在 $T < T_0$ 时，它会引起相对软化（见图 5.5）；它也会导致晶界的强化。这两种影响具有相同的方向，因而可以避免晶间疲劳断裂的发生。

这些观察到的实验结果与其他研究者报道的结果是非常一致的，其中最值得一提的当属 Copper 和 Fine 的研究结果[COO 85]。这些研究者研究了“非纯”铁

（$170\times10^{-4}\%$ 碳、$20\times10^{-4}\%$ 氮）在室温下的疲劳行为。他们比较了该种铁（晶粒尺寸为 100μm）在抛光状态和预氧化状态下的疲劳行为，结果发现其表面覆盖了大约 167nm 厚的魏氏体层。他们证明在抛光状态下，只有在高应变幅值（大于 1×10^{-3}）下才会发生晶间断裂。然而，在预氧化状态下，疲劳裂纹优先在晶界上萌生，甚至对于很低的应变幅值（如 5×10^{-4}）也是如此。如前面所述，晶界氧化和氧沿着晶界的渗透都会导致晶界结合能的降低。

Lee 等针对相同的“非纯”铁，研究了环境和晶粒尺寸（20μm 和 900μm）对其疲劳行为的影响[LEE 88]。他们研究了两种环境，即超高真空环境和氧化环境。最重要的是，这些研究者们证明晶粒尺寸的增加会促进疲劳裂纹沿着晶界萌生。实验结果与前面的论述是一致的，即对流动应力的两个分量的影响与晶粒尺寸相关。我们还应该注意的是，这些研究者已经报道了另一种有趣的实验现象。强烈的变形（$\Delta\varepsilon_p=1\times10^{-3}$）会促进晶间疲劳裂纹的萌生。它会沿着隔开两个晶粒的晶界发展，而两个晶粒中至少有一个晶粒几乎不发生变形。这种实验现象与 5. 2. 2. 1 节中的总体论述是一致的，根据相关论述，将两个晶粒隔开的晶界可能会遭受严重的应力，因而就会成为晶间断裂的优先位置，而此时被该晶界隔开的两个晶粒与相邻的“基体”晶粒相比，几乎不会发生变形。于是晶界的作用就会以介观尺度表现出来。

在一项针对 Fe-30Cr 单晶中裂纹扩展的研究中，Kaneko 等证明穿晶裂纹倾向于沿着机械孪晶的界面扩展[KAN 95]。在后面我们将会证明在面心立方结构（FCC）合金中，孪晶界能够成为裂纹萌生和扩展的优先位置。

1. Fe 与 Fe-Si 和 Fe-Cr 合金的比较

各种纯度铁的实验研究结果与许多其他合金的实验研究结果是一致的，这包括 Magnin 等人对 Fe-Si 合金的研究[MAG 78]、Magnin 和 Driver 对 Fe-Si 合金和铁素体不锈钢（Fe-26Cr-1Mo）的研究[MAG 79]以及 Magnin 等人对两种铁素体不锈钢（Fe-26Cr-1Mo 和 Fe-26Cr-1Mo-4Ni）的研究[MAG 89]。

在上述这些研究工作中，研究者们特别研究了温度和变形速率的影响。当变形速率增加而且试验温度低于转变温度 T_0时，裂纹会在晶间优先萌生，同时等效应力 σ^* 增加，力学行为的不对称性也随之增加。在室温条件下，在驻留滑移带上的穿晶裂纹的萌生和晶间裂纹的萌生之间的转变应变速率与合金有关。对于 Fe-Cr 不锈钢而言，转变应变速率 $\dot{\varepsilon}\approx2\times10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$，对于 Fe-Si 合金而言，转变应变速率 $\dot{\varepsilon}\approx2\times10^{-5}\mathrm{s}^{-1}$。

在这两类合金中，两种裂纹萌生方式的转变发生在循环应力的热分量大于非热分量的时候（见图 5. 10）。这些实验研究结果与 5. 2. 2. 1 节的总体论述保持了很好的一致性。

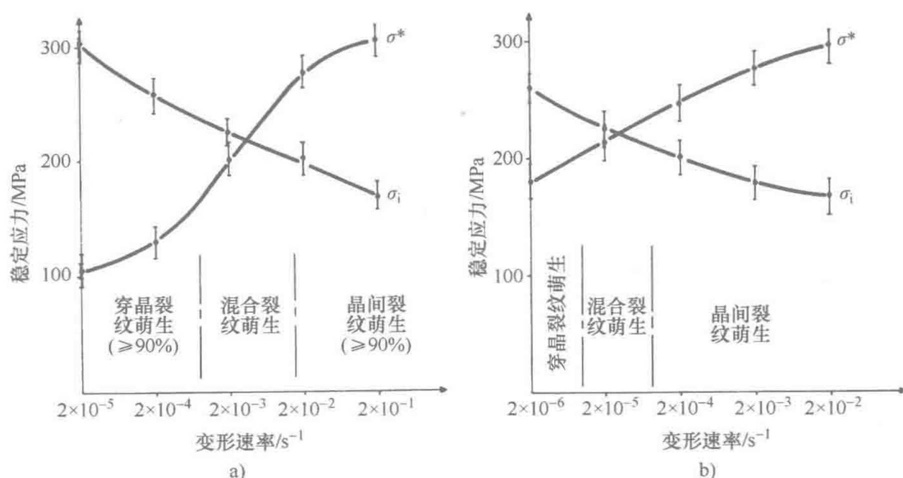


图 5.10 稳定应力和断裂模式随着变形速率的变化：
a）Fe-26Cr-1Mo 合金；b）Fe-3Cr 合金[MAG 79]。

这些关于变形速率影响的实验研究结果使我们能够（至少定性地）解释（晶内或晶间）裂纹萌生位置的本质特征。然而，变形速率对疲劳寿命的影响还是不太清楚。通常我们可以注意到，增加变形速率或频率会提高疲劳寿命（参见 α 铁[MUG 76]以及 Fe-3Si 和 Fe-26Cr-1Mo[MAC 79]的研究结果）。在缺乏塑性应变幅值测量（在高频及塑性降低的情况下，本身很难进行精确测量）的条件下，似乎很难预先推断出晶间裂纹萌生对疲劳寿命的有害影响。因而仍需深入研究基于疲劳断裂循环次数的晶间裂纹萌生问题。

2. 多向应力疲劳

尽管多向应力疲劳的研究是非常重要的，但似乎对于铁的多向应力疲劳的研究还没有完整地进行过。然而，我们可以参考对于低碳钢（含 $490\times10^{-4}\%$ 碳和 $20\times10^{-4}\%$ 氮）[DOQ 91]和低合金铁素体钢（参见文献［BRO 79，PAR 76，SON 85］中的例子）的多向应力疲劳的研究。在低碳钢的研究中，研究者们所进行的试验是通过对管状试样施加变形来实现的，其加载方式为拉伸-压缩加载、交替扭转加载、同相拉伸-扭转加载和异相拉伸-扭转加载（见图 5.11a）。

这些试验是针对多晶试样在室温和大约 $10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$ 的变形速率下进行的，而且试样的晶粒尺寸接近 30μm。在进行同相拉伸-扭转加载和异相拉伸-扭转加载实验时，有 $\lambda=\Delta\tau/\Delta\sigma\approx0.50$ 和 $\lambda=\Delta\gamma/\Delta\varepsilon\approx\sqrt{3}$，其中 $\Delta\tau$ 和 $\Delta\gamma$ 是扭转加载时的应力幅值和应变幅值。要想了解更多的相关细节内容，读者可以参考文献［DOQ 91］。

这些试验结果如图 5.11b 所示，所测得的疲劳寿命的变化是以等效塑性应

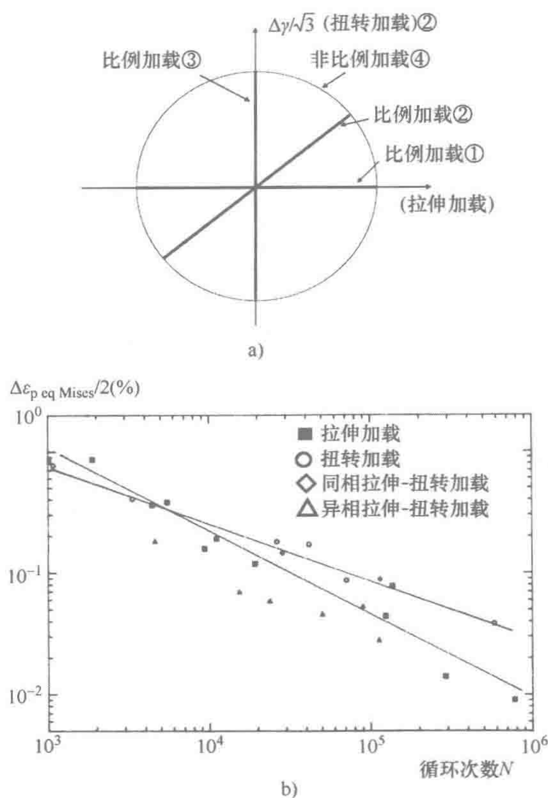


图5.11 a）拉伸-扭转各种加载路径下的多向应力疲劳：①拉伸-压缩加载；②交替扭转加载；③同相拉伸-扭转加载；④异相拉伸-扭转加载；$\Delta\varepsilon_p$是扭转加载时的塑性应变幅值。b）拉伸加载、扭转加载、同相拉伸-扭转加载和异相拉伸-扭转加载疲劳试验结果[DOQ 91]。

变幅值（由 Von Mises 等效应变进行定义）的函数绘出的。

值得注意的是，异相加载是最为严重的。该种钢在应力下的响应也受到加载性质的影响（见图5.12），其中等效应力幅值（从 Von Mises 等效应力而言）被看作是等效应变幅值的函数（也根据 Von Mises 等效应变而定）。

异相加载会产生等效应变幅值，这要比其他加载方式重要得多。“过加工硬化”要显著得多，尤其是在变形很大的时候。对于奥氏体面心立方（FCC）结构的钢而言，对这种影响可以解释为该加载模式引起了激活滑移系数量的增加[CAI 91]。也已经证明异相加载有利于晶间疲劳裂纹的萌生。对这种实验结果还没有提供详尽的解释。然而，我们可以假设与异相加载相关的过加工硬化会促进这种断裂方式。因而在宏观尺度上（见5.2.1节），我们能够为这些加载路径的影响找到一种解释。

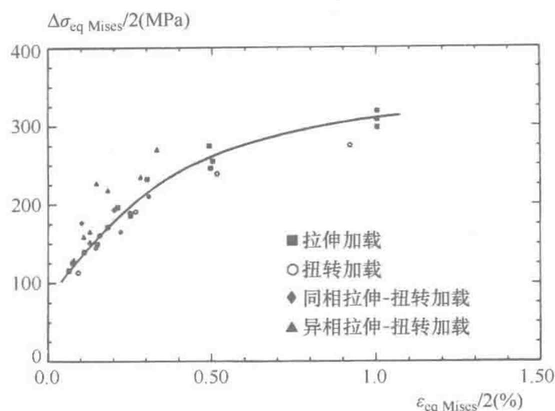


图 5.12 低碳钢在单向应力和多向应力加载下的循环加工硬化曲线[DOQ 91]。

总之，我们回顾前面的内容可知，变形速率与变形程度的增加、温度的降低和多向应力异相加载都有利于 α 铁中（也许还有其他体心立方结构（BBC）晶体）晶间疲劳裂纹的萌生。与螺型位错运动相关的塑性变形的热激活作用也是必要的。对应变加载疲劳的体心立方结构（BBC）晶体，仍需进行许多研究来规定晶间断裂发生时的相关参数。

5.2.3 面心立方结构（FCC）金属及金属合金的晶间疲劳断裂

5.2.3.1 引言

通常认为，在低温和平均温度下，面心立方结构（FCC）金属的疲劳损伤在多数情况下会导致裂纹首先在驻留滑移带上（PSB）形成，而不常导致晶间裂纹的形成。我们借机回顾这一论断（见 5.2.3.3 节和 5.2.3.4 节），即致力于晶间疲劳裂纹的形成。首先快速回顾一下驻留滑移带（PSB）的形成及结构是非常必要的，因为它们对于研究断裂模式来说是非常重要的。

我们回顾以前的相关知识可知，驻留滑移带（PSB）是由复杂的位错缠结而形成的位错墙与连接这些位错墙的平面构成的，在外加循环变形期间，位错能够沿着位错墙进行往复运动。这些复杂的位错排列可以在晶界处造成应力集中，因而会导致晶间裂纹的萌生[MA 89]。考虑到晶间裂纹萌生的重要意义，人们对该种断裂模式进行了许多研究，这些研究可以进行如下分类：

1）对于单晶的基本研究。

2）对双晶晶界临近区域滑移几何特征的研究，具体涉及晶界特性、相对外加应力的晶粒取向和双晶的构成（最值得关注的就是对层错能的影响）。

3）对涉及晶体各向异性的多晶体晶界临近区域应力集中影响的研究。

4）对涉及晶界特性和晶界取向的多晶体合金断裂的研究。

几乎上面所有这些研究都是通过实验进行的。在一些研究案例中，研究者们进行了很多尝试来使这些研究更加量化。值得一提的是，在2010年，人们对晶间疲劳的理解水平与20世纪20年代的情形类似，在这样一段时期内，人们经过大量的努力来理解单调加载下的穿晶解理断裂。此时，驱动力（非本征变量）和断裂准则（本征变量）并没有得到很好的理解。我们期待着 A. A. Griffith[GRI 21] 的开创性工作，以便更清楚地理解更多问题。该学者建立了弹性存储能与表面能之间的关系（后来被 Orowan[ORO 49] 进行了修正，将裂纹附近的塑性变形功包含了进去）。对疲劳状态，虽然进行了许多出色的实验研究，但还是没有建立非本征变量和本征变量这两个参量之间的关系。然而，借助于现代化表征手段所进行的详细实验研究与基于有限元法的先进数字计算相结合，已经能够取得一些进步。

5.2.3.2 单晶面心立方结构（FCC）材料的疲劳

Ma 和 Laird[MA 89] 采用干涉测量法证明基体和驻留滑移带（PSB）界面上的变形是非常大的，而且在表面出现的驻留滑移带（PSB）中的裂纹形核是最常发生的损伤模式（见图5.13）。这些裂纹只有在循环加工硬化曲线的饱和阶段才产生。驻留滑移带（PSB）有点类似于特定晶界，因而它们成为应力高度集中的地方。



图5.13 铜单晶中的基体与驻留滑移带之间界面处显微裂纹（参见箭头）**的形成**（$\Delta\varepsilon = 2 \times 10^{-3}$，$N = 60000$ 循环次数）。

而且，Ma 和 Laird[MA 89] 强调了受单晶载荷系统作用的边界条件的重要意义。

5.2.3.3 双晶疲劳

对双晶的研究是尤其有趣的，因为我们能够改变双晶的晶界特性、晶界两侧每个晶体内的滑移面以及这些滑移面相对于晶界的取向。

铜双晶具有一个［$\bar{1}34$］的公共轴，两个晶粒具有取向性，使得每个晶粒内都是简单滑移，或者至少远离晶界（拉伸加载轴处于标准三角形的中心），它们被高取向差的晶界隔开，因而铜双晶具有较高的研究价值[HU 98]。该研究遵循了

文献［HU 96］的研究工作，在该研究工作中，研究者们使晶界与拉伸轴垂直。制备试样时，晶界与外加应力轴垂直，或者与外加应力轴倾斜一定角度。图 5.14 提供了所研究的铜双晶几何形状的细节特征，同时在图 5.15 中给出了两个晶粒的晶体学取向。这些双晶是在拉伸-扭转加载下进行的试验，变形程度的范围为 $1.8\times10^{-4}\sim7.0\times10^{-3}$。

图 5.14 Hu 等研究的铜双晶的几何特征，图中给出了晶界（GB）和初次滑移面[HU 98]。

图 5.15 Hu 等研究的铜双晶中两个晶粒（G1 和 G2）的晶体学取向，可以看到每个晶粒都处于具有简单滑移状态的取向[HU 96]。

该项研究已经表明：

1）循环加工硬化曲线与晶界取向无关，与单晶所获得的曲线是相同的。

2）无论晶界的取向如何，疲劳裂纹都在晶界处萌生，晶间裂纹的萌生机理与晶界取向有关。

3）当晶界与应力轴垂直时，疲劳裂纹的萌生机制发生在驻留滑移带（PSB）与晶界的相交处（见图 5.16 和图 5.17）。

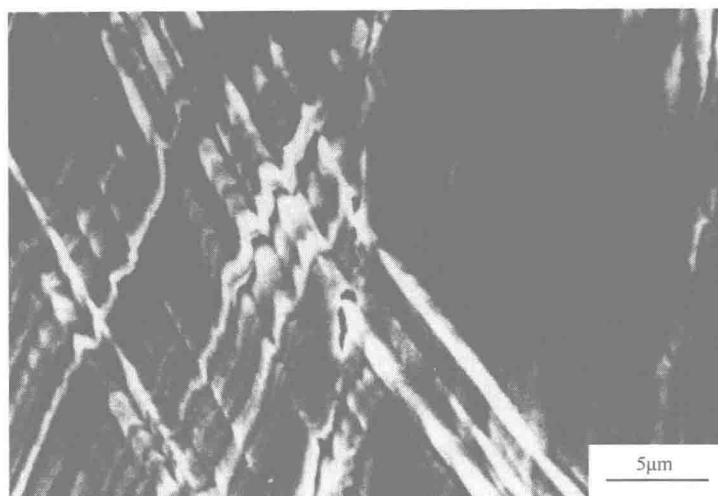


图 5.16 铜双晶中沿晶界形成的晶间裂纹，双晶的取向使晶界与应力轴垂直（$\Delta\varepsilon = 4.1 \times 10^{-3}$）。**需要注意的是，晶界上的微裂纹是直接在滑移带与晶界的相交处形成的**[HU 98]。

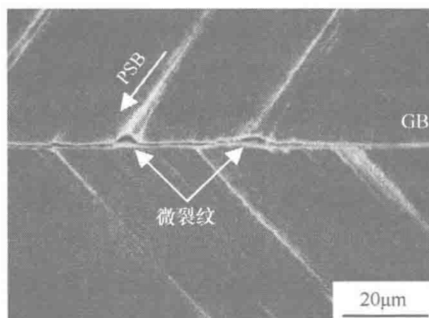


图 5.17 铜双晶中沿大角度晶界（GB）**形成的微裂纹**（晶界与应力轴垂直）。**需要注意的是，在许多情况下，微裂纹是直接在驻留滑移带**（PSB）**上方形成的**[ZHA 11]。

与之相反，当晶界与载荷轴倾斜一定角度时，疲劳裂纹的萌生机制与 Kim 和 Laird[KIM 78a]提出的类似，这就导致沿着晶界形成了一个台阶（见图 5.18）。由于发生了很大的变形，弹性各向异性所导致的应力集中足够高，以致激活二次滑移系，裂纹就会在位于晶界附近的滑移带的相交处萌生。

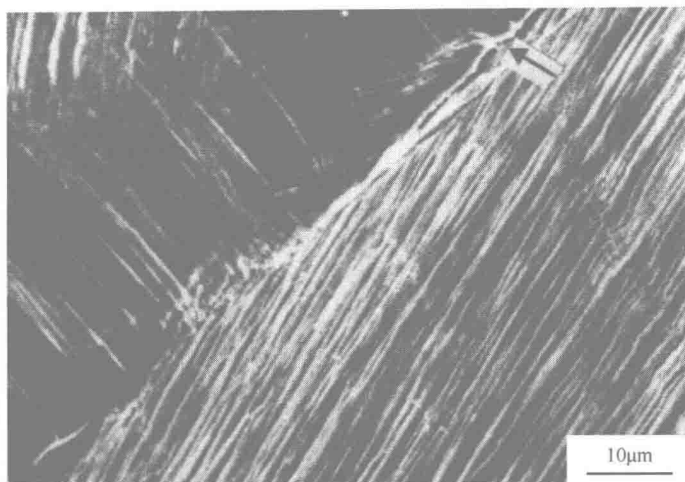


图 5.18 铜双晶中形成的晶间微裂纹（如箭头所示），**双晶的取向使得应力轴与晶界平面倾斜一定角度**（$\Delta\varepsilon = 4.1 \times 10^{-3}$）[HU 98]。

Kaneko 等人研究了铜双晶中疲劳裂纹的扩展，该铜双晶包含一个晶界重合指数接近于$\Sigma = 3$ 的孪晶界[KAN 99]。这些研究者们在晶界平面设置了一个非常尖锐的缺口，并研究了从这个缺口处萌生的裂纹的扩展情况。他们没有考虑由该缺口引起的应力集中的影响，而且经过推理得出晶界两侧的两个晶体似乎都处于简单拉伸变形状态，但这种情况当然是不可能的。然而，他们所报道的实验研究结果非常有趣。他们已经指出，如果位于孪晶界两侧的晶粒相对于拉伸加载轴具有取向性，就可能出现驻留滑移带（PSB），裂纹就会沿着晶内扩展。

与之相反，如果取向条件导致驻留滑移带（PSB）不能出现，裂纹扩展就取决于晶界的结构。如果晶界非常接近于完全重合晶界，裂纹就会沿着晶内扩展。然而，如果与$\Sigma = 3$ 的晶界取向偏离角度大于 3°，裂纹就会部分沿着孪晶界扩展。

Zhang[ZHA 11]等人最近的研究工作证实了这些首次发现的实验现象。这些研究者们研究了不同于纯铜的体系。当双晶中含有大角度晶界时，他们无法在基体和驻留滑移带（PSB）界面处观察到穿晶裂纹。换言之，这些研究者们断定当晶界的取向差很大时，疲劳裂纹的萌生就会系统地沿着晶间进行。

我们可以用 Mughrabi 等人的实验研究结果补充上述这些实验现象的细节部分，他们注意到即使变形程度较低（如 10^{-4}），晶间裂纹也会在驻留滑移带（PSB）与晶界的相交处萌生。

所有这些实验结果都表明，大角度晶界就是面心立方结构（FCC）双晶中裂纹萌生的优先位置。变形协调性的约束条件当然扮演着重要的角色。这将在

5.2.3.4节进行更深入的讨论。然而，需要强调的是，在较大的变形条件下，即使双晶处于一种相对无约束的力学条件下，应力也足以在晶界临近区域造成另一种断裂模式。

图5.19给出了一个铜双晶中与载荷轴垂直的晶界，从该图中我们可以注意到存在两种类型的裂纹：在初级滑移系的滑移线与晶界相交处的晶界平面内萌生的裂纹；在一个晶粒内部的初级滑移系和二次滑移系的滑移线相交处萌生的裂纹。

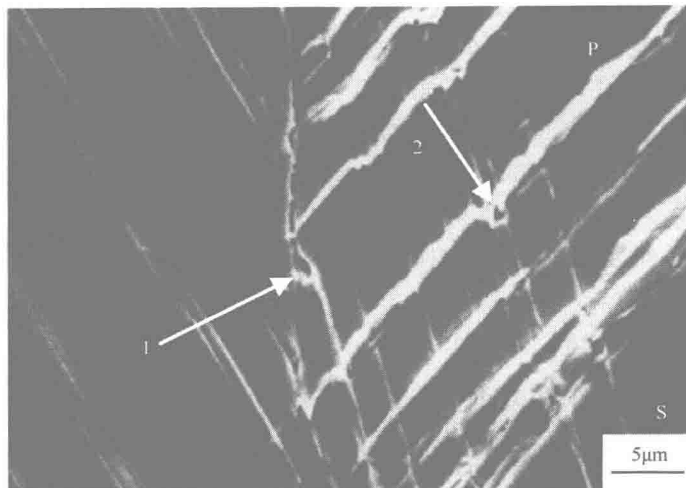


图5.19 初级滑移带（P）和二级滑移带（S）相交处以及初级滑移带（P）与晶界相交处形成的晶间微裂纹（如箭头1所示）**和穿晶微裂纹**（如箭头2所示）。**铜双晶是在 $\Delta\varepsilon=7\times10^{-3}$ 的应变幅下进行的试验**[HU 96]。

Li和Bretheau[LI 89]对于铝双晶的实验研究已经提到，晶界两侧的初级滑移会引起二次不均匀滑移，这种二次不均匀滑移会在接近于晶界的一个狭窄区域传播，从而裂纹会沿着晶界萌生。

前面我们刚刚提到的大部分研究都是针对铜进行的，它是一种典型的模型材料。然而，当面心立方结构（FCC）金属材料的疲劳断裂与它们的滑移方式密切相关时，就会自然提出一个问题：在层错能（SFE）不同于铜（因而滑移方式也不同于铜）的其他面心立方结构（FCC）金属材料中会发生什么现象呢？

我们知道在低层错能金属与合金中（如奥氏体不锈钢）经常会发现退火孪晶和变形孪晶。而且，在这些低层错能金属中，位错是离解位错。这就会限制通过交滑移而进行的应力释放。

于是在这些金属材料中，将直接在晶界上发生位错塞积。这将会造成应力集中。最近对低层错能铜合金（Cu-Al和Cu-Zn合金，层错能约为 $20mJ/m^2$）

进行了研究[REM 78a]。这些研究者对单晶、双晶和多晶断裂方式的滑移特性（与层错能值有关）非常感兴趣[ZHA 11]。更具体地说，对双晶的研究表明，当层错能较低时，沿着孪晶界和大角度晶界的断裂是尤其容易的。

5.2.3.4 多晶的晶间疲劳

首次使用现代实验研究技术对多晶材料的研究是在20世纪70年代末期由Kim和Laird进行的[KIM 78a,KIM 78b]。

这些研究者们对具有粗大晶粒的多晶铜进行了研究。他们证明在高循环变形期间，当相邻晶界具有较大取向差、晶界迹面与拉伸应力轴倾斜角度较大(30°~90°）以及主导滑移系在长距离被激活时，裂纹就会在晶间优先形核。

Kim和Laird[KIM 78a,KIM 78b]也已经注意到，在循环加载变形期间，I型裂纹会相对较快地出现，它们与表面上所出现的晶界内90°台阶有关[KIM 78a]，如图5.20所示。然而，我们对他们的论断存在一些疑虑，因为根据他们的论断，晶间断裂之前先发生了晶界滑动。实际上，晶界的运动似乎总是与裂纹的存在相关的（见图5.21)，而且很难知道这种运动是与晶界滑动有关还是与裂纹存在有关。然而，值得肯定的是，Kim和Laird的工作已经证明裂纹总是出现在大角度晶界以及滑移带与这些晶界的相交处。

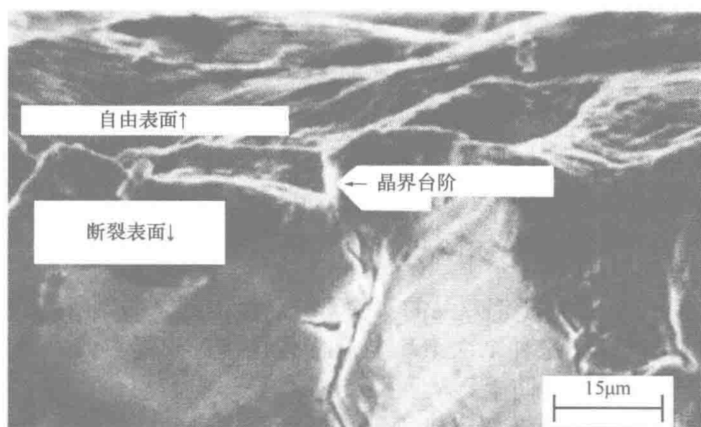


图5.20 多晶铜试样（$\Delta\varepsilon_p=0.7\%$，$N_f=915$ 循环次数）中沿晶间裂纹形成的台阶[KIM 78a]。图中给出了试样的自由表面、断裂表面和晶界台阶。

这并不是对铜的普遍性的评价。事实上，zhang等[ZHA 11]已经证明晶间裂纹也取决于滑移特性，尤其取决于层错能。我们将在本节的后面讨论这方面的内容。

Neumann[NEU 89,NEU97]针对不同材料（包括奥氏体不锈钢）所进行的其他研究表明，孪晶界是裂纹优先萌生的位置。正如Kim和Laird[KIM 78b]所提出的一样，$\Sigma=3$ 的孪晶界与滑移面平行，在这里可以认为其是裂纹优先萌生的位置。Neu-

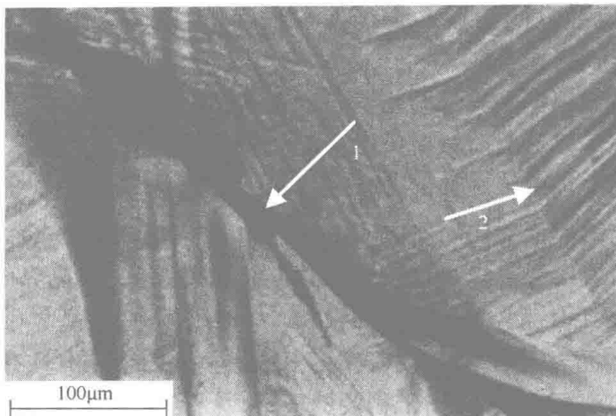


图 5.21 多晶铜（$\Delta\varepsilon_p = 1\%$，$N_f = 600$ 循环次数）**中晶界的运动。可以看到晶间裂纹的形成**（如箭头 1 所示）**和滑移带与孪晶界相交处**（如箭头 2 所示）**裂纹的缺失**[KIM 78a]。

mann[NEU 89,NEU97]通过测量晶粒之间的取向差并考虑弹性各向异性，计算了铜和不锈钢中数百个晶界上的局部应力。在高周疲劳区域（即低循环塑性变形，$N_f > 3 \times 10^5$循环次数），裂纹优先在孪晶界上萌生，并总是发生在孪晶界的一侧（见图 5.22）。Neumann 表明这种实验现象可以通过考虑晶体的弹性各向异性而加以解释。Blochwitz 和 Tirschler[BLO 05]获得了相同的结论。

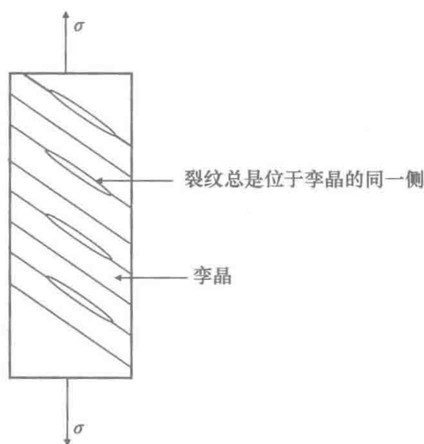


图 5.22 表明微裂纹只沿着孪晶界一侧优先形成的示意图，这里假设孪晶界是并排排列的[NEU 89,NEU 97]。

直到最近，一些研究者们号召使用取向图像显微技术（OIM）和电子背散射衍射技术（EBSD）来获得关于晶界所起作用的详细信息[KOB 08]。

Kobayashi 等人对粗晶（晶粒尺寸为 580μm）纯铝（纯度为 99.99%）进行

了非常详细的研究，他们在一个场发射扫面电镜（SEM）中使用一个 SEM-EBSD/OIM 系统研究了晶界。

这些研究者们根据晶界重合指数Σ将晶界进行了分类。将重合指数Σ≤29的晶界称为重合晶界。取向差采用 Brandon 准则进行计算[BRA 66]。要了解晶界及其特性的详细研究内容，读者可以参考 Priester 的著作[PRI 06]。

三叉晶界可以根据它们的连接性进行分类，因而可以进行如下分类：R0 表示三叉晶界中没有一般晶界（表示为3-CSL）；R1 表示三叉晶界中具有 1 个一般晶界和 2 个重合 CSL 晶界（表示为 2-CSL）；R2 表示三叉晶界中具有 2 个一般晶界和 1 个 CSL 晶界（表示为 1-CSL）；R3 表示三叉晶界中具有 3 个一般晶界（表示为 0-CSL）。图 5.23 给出了相关例子。

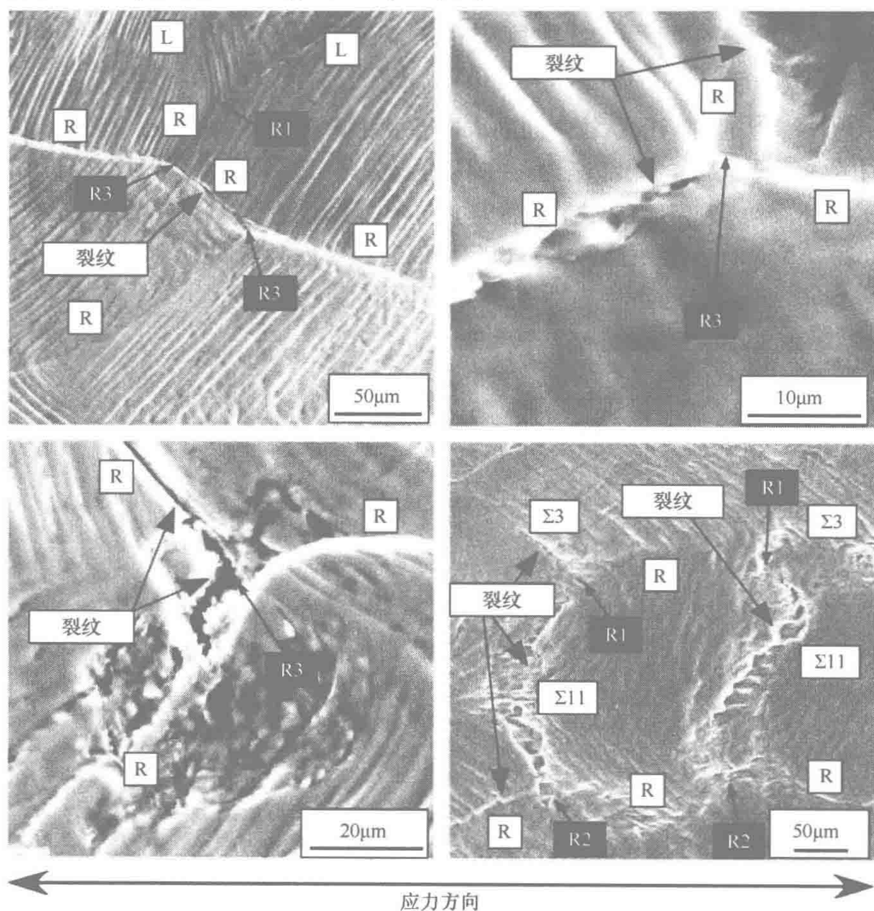


图 5.23 通过扫描电子显微镜观察到的多晶铝中微裂纹的萌生，该材料是在 15.5 MPa 的应力幅值下进行试验的。水平箭头表示作用应力的方向。可以看出晶间裂纹萌生位置的多样性[KOB 08]。

这种详细的研究参考了很大的晶粒数（890个）。在经历了一个15.5MPa的应力幅值之后，这些晶粒中的53个晶粒产生了裂纹。一些结果被转入图5.24、图5.25和图5.26，这些结果表明一般晶界是优先断裂的（见图5.24），而晶界迹面关于应力轴的取向几乎没有任何影响（见图5.25）。

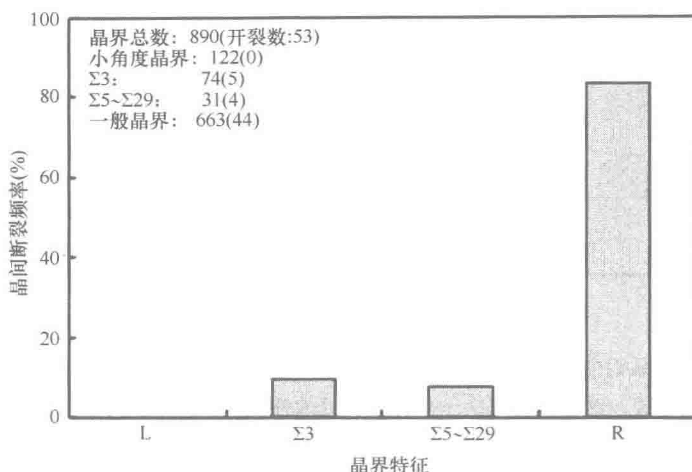


图5.24 粗晶多晶铝合金在 $\Delta\sigma=15.5$MPa 下的疲劳试验结果[POB 08]。晶界特性对晶间裂纹萌生的影响。图中显示了晶界的总数和开裂晶界的总数以及晶界特性：小角度晶界、∑3、∑5～∑29和一般晶界等。见文中所给的对不同结果的解释。

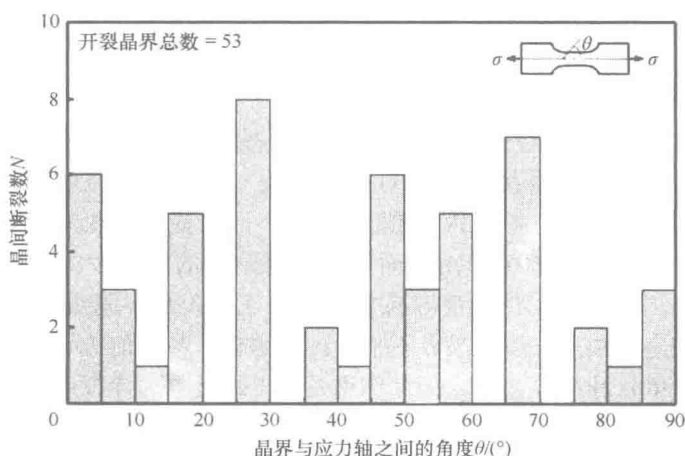


图5.25 粗晶多晶铝合金在 $\Delta\sigma=15.5$MPa 下的疲劳试验结果。开裂晶界（GB）总数为53。晶界相对于应力轴的取向几乎不影响晶间裂纹的形核[KOB 08]。

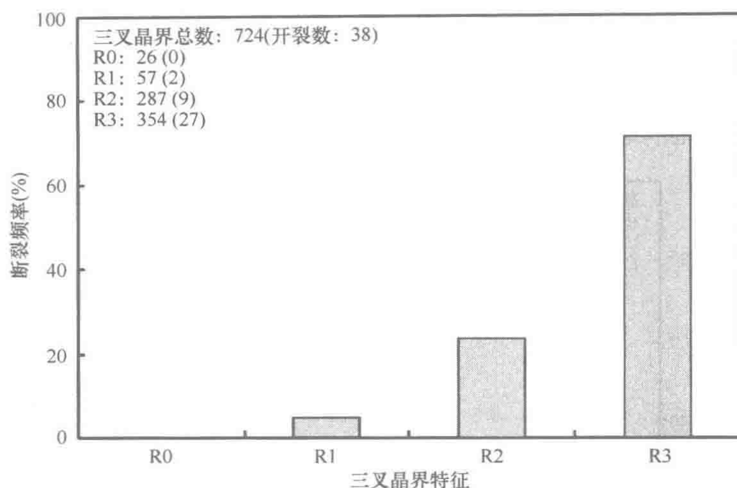


图 5.26　粗晶多晶铝合金在 $\Delta\sigma$ = 15.5MPa 下的疲劳试验结果。三叉晶界（TJ）是裂纹萌生的优先位置，该位置还取决于晶界结合处的性质（R0、R1、R2 和 R3）[KOB 08]。

然而，对这些结果进行更为仔细的观察可以看出，具有高 Σ 值（Σ5 ~ Σ29）的晶界是优先断裂的位置（占断裂晶界的 13%）。孪晶界中大约有 7% 开裂。虽然一般晶界在裂纹萌生过程中扮演着重要的角色，但其中只有 7% 开裂。这些结果与 Neumann 的研究结果类似[NEU 97]。除此之外，在三叉晶界处的断裂通常发生在 R3 型晶界处（见图 5.26）。

对断裂表面的观察结果（见图 5.25 和图 5.26）给予合理的解释是很难的，因为对于断裂表面痕迹的观察结果并不足以确定断裂表面的方向。确定这一方向需要观察两个剖面。

Kobayashi 等人[KOB 08]声称已经证明在重合晶界萌生的疲劳裂纹只有当断裂试样的晶界迹面与驻留滑移带（PSB）平行时才会出现，而且驻留滑移带至少是在两个相邻晶粒中的一个晶粒内部形成的[KOB 08]。这些实验现象也在表面观察到了。读者一定还记得前面关于由表面观察所得结论的局限性的论述。驻留滑移带（PSB）是三维结构。我们很容易想象一个 Σ = 3 晶界附近处的驻留滑移带（PSB），其相应的柏氏矢量与晶界不平行。很明显，与目前的研究现状相比，驻留滑移带（PSB）和晶界之间的相互作用是值得进行更为详细研究的热点问题。

由于相邻晶粒之间变形的协调性，对多晶合金的变形和断裂的研究必须考虑局部应力问题，这已经由 Neumann[NEU 97]进行了尝试。对这一问题的研究水平是非常先进的，包括采用有限元法对晶体塑性进行详细的计算、采用 OIM 或 EBSD 识别晶粒的晶体学取向以及确定晶界的几何方向和特性。不幸的是，很少有研究达到这一阶段。

我们可以关注 Kitamura 等人[KIT 04]最近的研究工作，这些研究工作是针对具有粗大晶粒的多晶铜试样（约为 1mm）进行的，该试样剖面上含有 12 个晶粒。这些研究者们对试样施加了拉伸-压缩循环应力，而且对变形进行了控制，逐渐将变形幅值增加到 1.5×10^{-3}。他们使用光学干涉测量法和扫描电镜观察了晶粒内部的滑移迹线和损伤情况。除了实验观察之外，这些研究者们还进行了各向异性弹性计算。图 5.27 给出了详细分析两个相邻晶粒取向的例子。

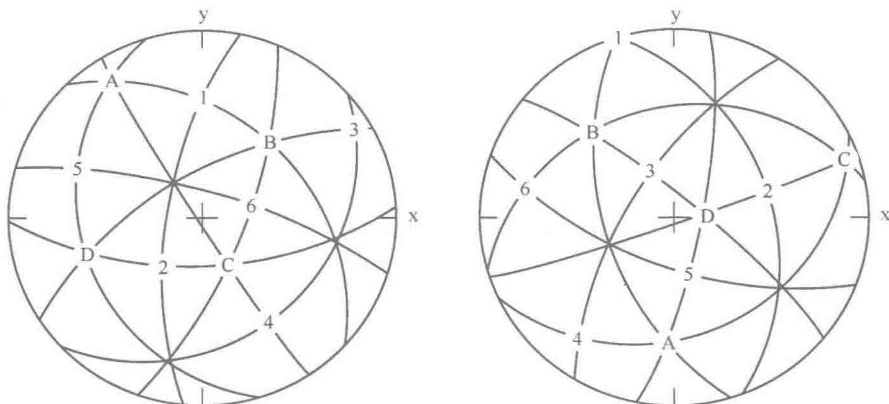


图 5.27 使用 OIM 技术确定两个相邻晶粒的取向[KIT 04]。

Kitamura 等人[KIT 04]的实验观察结果能够表明，驻留滑移带（PSB）是在晶界的临近区域优先形成的，驻留滑移带（PSB）的迹线与通过施密特因子简单计算（没有考虑局部应力集中问题）得到的迹线是不重合的，最活跃的驻留滑移带（PSB）位于孪晶界附近。这些实验观察结果与 Neumann[NEU 97]（他表明裂纹在孪晶界处优先萌生）和 Kobayashi 等人[KOB 08]（他们表明裂纹沿着晶界优先萌生）获得的实验结果保持了很好的一致性。

Kitamura 等人[KIT 04]的计算结果已经表明驻留滑移带（PSB）形成的位置就是在初级滑移系上计算的剪应力最高的地方，并且考虑了由晶体各向异性引起的应力集中。这些计算也已经表明活跃的驻留滑移带（PSB）是在孪晶界的附近发展起来的，因为滑移系与这些孪晶界的平面是平行的。这些实验观察结果也与 Neumann[NEU 97]和 Kobayashi 等人[KOB 08]的实验结果是一致的。这些计算结果最终已经能够使我们详细说明与驻留滑移带（PSB）形成相关的滑移优先发生在晶界附近，而且与具体局部应力状态有关。所有这些评价与前面 Hu 等人[HU 96]的实验研究结果是一致的。

我们将简要讨论 Zhang 的研究团队[ZHA 11]最近的研究结果来结束本节的内容。这些研究者们更为具体地研究滑移特性对各种成分的面心立方结构（FCC）金属和合金的晶间断裂的影响，采用不同成分的金属和合金的目的是获得不同

的层错能值。可以注意到，这些信息与前面描述的内容是一致的。

Zhang 等人[ZHA 11]的工作详细介绍了层错能对疲劳裂纹萌生的影响。在铜中添加铝，能够显著降低层错能，因而会改变滑移特性，这些现象可以从图 5.28 和其他研究[SAX 75]中观察到。图 5.29 描述了滑移特性对断裂模式的影响。在具有相对高层错能的合金中，裂纹是沿着驻留滑移带（PSB）萌生的。对于铝的含量为8%（摩尔分数）的合金，仍然具有较低的层错能，因而裂纹沿着孪晶界萌生。这种影响在具有很低层错能的合金［如铝的含量为16%（摩尔分数）的铜合金］中甚至更为显著。

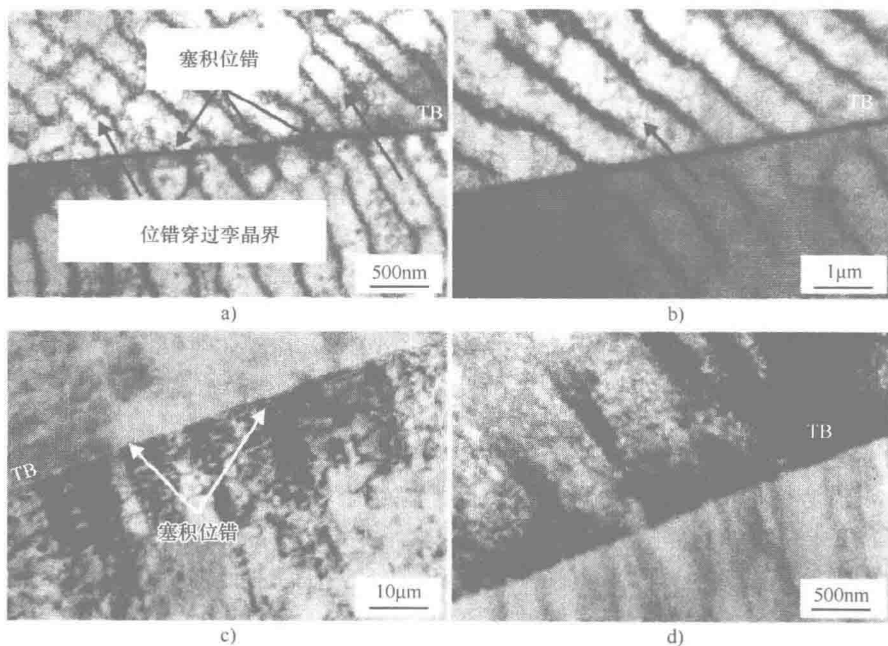


图 5.28　由透射电子显微镜获得的 Cu-Al 合金在 $\Delta\varepsilon_p = 4\times10^{-3}$ 疲劳条件下的照片，表明了位错滑移模式以及穿越与层错能有关的孪晶界。a）和 b）：Cu-5%Al（摩尔分数）；c）和 d）：Cu-16%Al（摩尔分数）。需要注意的是，位错沿晶界发生了堆积，且这些堆积越来越显著，尤其是当层错能较低时[ZHA 11]。

5.2.3.5　小结

在这部分，我们试图对具有面心立方结构（FCC）的双晶和多晶中裂纹形核的相关知识进行评价。目前似乎已经获得了几个得到确认的结果，总结如下：

1）经常可以观察到疲劳裂纹在晶界处萌生，这与普遍认同的观点是相反的。

2）大角度晶界和三叉晶界是裂纹优先萌生的位置。

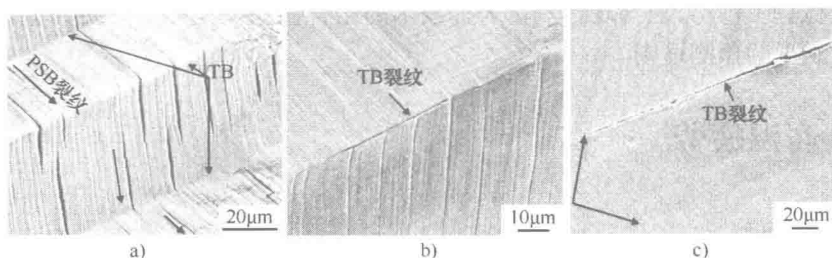


图 5.29　由扫描电镜获得的 Cu-Al 合金在 $\Delta\varepsilon_p = 4 \times 10^{-3}$ 疲劳条件的照片。
a）Cu-5%Al（摩尔分数）；b）Cu-8%Al（摩尔分数）；c）Cu-16%Al（摩尔分数）。
层错能从 a）至 c）缓慢降低，裂纹萌生模式也发生了变化[ZHA 11]。

3）裂纹也可能在重合晶界处萌生，尤其是在孪晶界处。这些裂纹与运行机制的细节内容无关，通常与驻留滑移带（PSB）有关，这些驻留滑移带会在晶界处造成应力集中，尤其是在孪晶界处。

4）虽然数量上要少于大角度晶界和三叉晶界，但孪晶界也是裂纹萌生的优先位置。全位错和不全位错穿过孪晶界的模式还几乎没有人研究。然而我们可以参考 Rémy[REM 78b, REM 81] 和 Coujou[COU 83] 的工作。

5）层错能的降低会引起平面滑移和孪晶密度的增加。平面滑移会促进孪晶界处的位错塞积和驻留滑移带（PSB）的形成，因而会加速这些特定晶界处的裂纹萌生。

6）由于变形的不协调性以及晶体的各向异性，晶界（尤其是大角度晶界）会造成应力集中。这些局部的重要应力会激活二次滑移系。裂纹会在滑移带与晶界相交处的晶界临近区域内萌生。

7）在晶界临近区域的激活滑移系无法只通过计算施密特因子而加以预测。局部应力集中经常会导致所激活的滑移系不同于在晶粒内部预测的滑移系。

除了目前这些得到确认的研究结果之外，许多研究领域仍需进行探索。我们提出下面几个问题：

1）大部分实验观察结果都是在表面进行的，而不是在剖面进行的，这就意味着晶界和驻留滑移带（PSB）的形貌取向仍然不是很清楚。

2）许多实验研究已经表明裂纹是从驻留滑移带（PSB）萌生的。除了前面提到的三维特征之外，还有关于晶界与驻留滑移带（PSB）中的主柏氏矢量之间实际角度关系的信息也是缺失的。这些信息对于理解晶间疲劳裂纹的萌生机制是非常必要的。

3）考虑弹性和塑性各向异性的有限元计算可以有效地增强我们对晶界临近区域以及驻留滑移带内的应力集中的理解。

4）这些计算方法与现代局部表征技术的结合使我们能够建立更为量化的晶间疲劳断裂的预测准则。

5.3 高温疲劳

5.3.1 概述

在研究晶间断裂的著作中，高温疲劳是值得特别关注的。实际上，对于在高温环境下工作的设备（如热力发动机、航空发动机和能源生产系统等）来说，在其许多机械零件设计和运行期间，这种变形方式具有非常重要的实际意义。我们经常将这种损伤模式用术语“疲劳-蠕变”表示，严格说来，这种疲劳经常与瞬时行为（开始和停止）有关，而蠕变则发生在长期使用期间。与一些纯唯像方法所描述的现象相反，疲劳-蠕变不可能被描述为疲劳损伤和蠕变损伤的简单叠加（见第4章）。

通常而言，在两种损伤模式之间存在强烈的协同效应，疲劳能够强烈地改变蠕变，反之亦然。这种变形模式经常会导致疲劳寿命（用疲劳断裂循环次数表示）显著降低，因而可能是非常有害的。它会导致宏观裂纹的形成，这种宏观裂纹通常会沿着晶间扩展。

具有保持时间的疲劳-蠕变试验的基本原理可以在图5.30中再一次进行回顾。在疲劳-松弛（FR）试验中（见图5.30a），我们可以施加整体变形，当这种整体变形达到拉伸最大值或压缩最小值时，我们就可以看作是进行了一个保持时间，在此期间，由于应力松弛而发生了一种黏性变形（$\sigma_{松弛}/E$，其中E是弹性模量）。

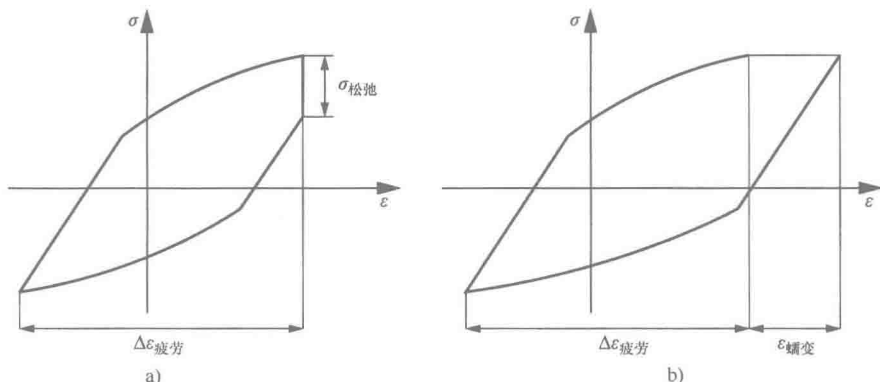


图5.30 应力-应变迟滞回线的形状示意图：a）疲劳-松弛试验；b）疲劳-蠕变试验[FOU 06]。

严格说来，对疲劳-蠕变（FC）试验，当达到最大（或最小）疲劳变形时（见图5.30b），我们就施加一个恒定载荷。在恒定加载期间，蠕变变形 ε_c 发生在拉伸加载或压缩加载过程中。这种疲劳-蠕变（FC）试验要比疲劳-松弛（FR）试验更加具有辨识性，因为疲劳-蠕变（FC）试验中可以使我们在每个循环之间应用更大的蠕变变形。

为了简便起见，可以说存在两类疲劳-蠕变损伤模式，它们几乎明显地依赖于材料。

第一类损伤模式是晶间的大面积孔洞。它会导致晶间空腔的形成，因而与蠕变类似（见第4章）。这种第一类损伤模式对环境影响几乎不敏感，奥氏体不锈钢就属于这类损伤模式。

第二类损伤模式与晶界的优先氧化和由氧引起的脆化有关。因而它具有表面损伤的性质（至少在初期如此）（见第6章）。一般来说，涡轮机中使用的镍基合金对这种损伤模式是敏感的。

根据上面提到的这两大类材料，我们将连续介绍这两类损伤模式。这种介绍是很简短的，更详细的内容在《MIM treaty》的其他章节中给出，这些章节都是由本章的作者编写的[ANT 11, PIN 09]。

5.3.2 奥氏体不锈钢

5.3.2.1 疲劳行为与显微组织

让我们回顾奥氏体不锈钢的有关知识，可以知道奥氏体不锈钢的含碳量较低（小于0.10%），含铬量比较高（约为18%），镍的含量是变化的（一般为8%~12%），取决于不锈钢的等级。一些奥氏体不锈钢中含有钼（在316不锈钢中的含量约为3%），其他一些奥氏体不锈钢中含有少量的钛（在321不锈钢中的含量约为0.30%）或铌（在347不锈钢中的含量约为0.80%）。

这些不锈钢在室温下都是具有低层错能（约为20~30mJ/m^2）的面心立方结构（FCC）固溶体。经历循环变形之后，它们会被显著强化。当它们处于高温（550~650℃）疲劳-松弛的时候，仍然保持很高的循环加工硬化能力，甚至能够保持很长时间（约为24h）。

与对室温疲劳所产生的位错结构的研究相比，对由热塑性循环变形所导致的位错结构的研究较少。然而，我们可以向读者推荐一些研究案例，有助于识别一些重要的变化规律[LEV 79, NAH 77, NAH 81, PIN 08]。在高温条件下，热激活交滑移会促进位错聚集形成位错胞或位错墙。

图5.31给出了316不锈钢的这种显微组织的例子。在一定保持时间内，依据合金不同的含碳量，我们可以注意到碳化铬（$M_{23}C_6$）在晶间沉淀析出[REZ 82]。

在一些研究案例中，我们已经在三叉晶界处注意到了一种胞状沉淀[REZ 82]。

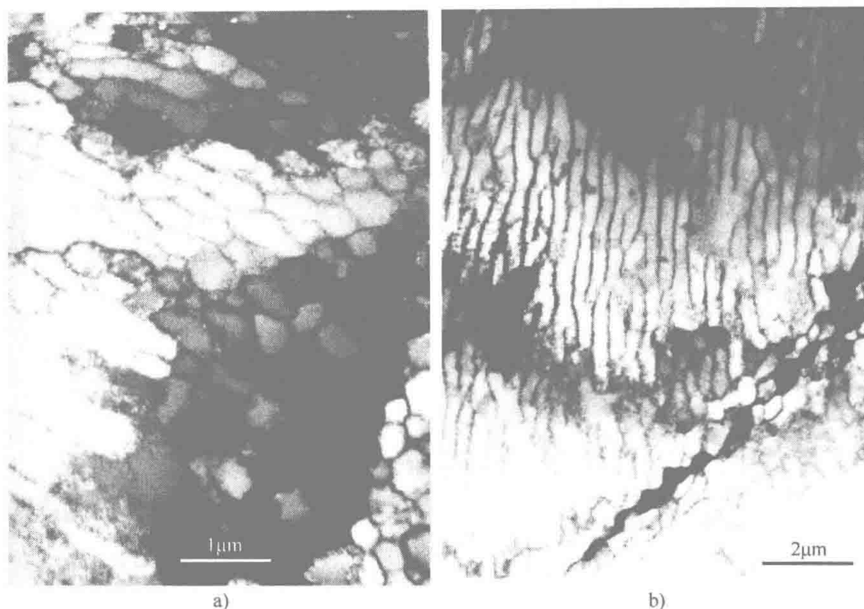


图 5.31　316 奥氏体不锈钢在 600℃和 $\Delta\varepsilon_p/2=0.86\%$ 的条件下进行连续疲劳试验所得结果。a）含有胞状位错结构的晶粒；b）含有脉状位错或位错墙结构的晶粒[REZ 82]。

这种胞状沉淀揭示了变形的高度局部不均匀性，或者甚至晶间滑移（将在 5.3.2.3 节进行介绍）也可能导致这些钢的孔洞损伤。三叉晶界（R0、R1、R2 和 R3 之间的区别已经在 5.2.3.4 节进行了介绍）更易于导致这种损伤模式的本质原因目前还不清楚。

5.3.2.2　损伤

图 5.32 描述了上述这类不锈钢在热疲劳-蠕变变形条件下所观察到的一般规律，所选择的材料为 304 不锈钢（18Cr-10Ni），变形温度为两个温度，分别为 600℃ 和 700℃，所给定的变形程度 $\Delta\varepsilon_t=1\%$，而且采用了多种变形速率[YAM 80]。

在图 5.32 中，我们可以注意到当变形速率减小时，疲劳寿命显著降低。这种疲劳寿命的降低是与断裂模式的转变相吻合的，即当变形速率降低（$10^{-5}\sim10^{-4}s^{-1}$）时，高变形速率（$10^{-2}s^{-1}$）下的穿晶断裂就转变为晶间断裂。

图 5.33 详细说明了在拉伸加载过程中保持时间对 316 不锈钢断裂循环次数的影响，该试验数据是通过不同变形程度和不同保持时间下的疲劳-松弛试验获得的[ARG 96a, ARG 96b]。

图 5.33 还给出了同步断裂曲线。我们从该图中可以注意到，如果保持时间很短（比如几分钟），给定变形程度下的断裂循环次数几乎不发生变化，一旦保

持时间增加，无论所施加的变形程度如何，疲劳寿命都会降低。

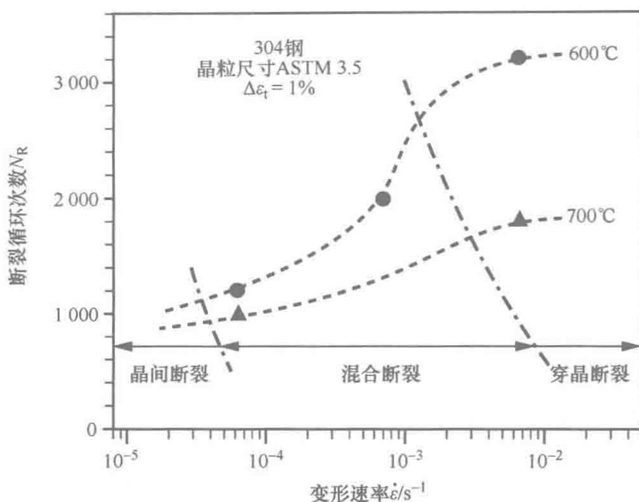


图 5.32　304 不锈钢在 600℃和 700℃条件下的低周疲劳寿命关于变形速率的函数[YAM 80]。

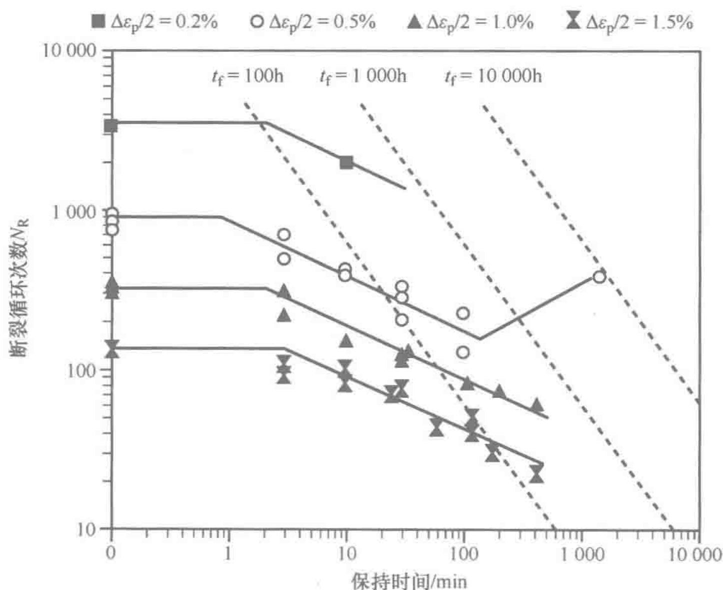


图 5.33　316 奥氏体不锈钢在不同塑性变形速率和 600℃条件下进行拉伸-压缩加载疲劳-松弛试验所得的拉伸加载保持时间对疲劳寿命的影响。图中还绘出了断裂时间 t_f 关于保持时间和循环次数的同步曲线[ARG 96a, ARG 96b]。

然而，我们需要注意的是断裂时间的增加，这表明疲劳行为不只取决于时

间。对一个循环周期为 24 小时的时间很长的疲劳试验（至少为一年），可以看到当保持时间增加时，断裂循环次数倾向于回升。碳化物沉淀析出已经成为这种具体行为的主要原因[LEV 82, LEV 88, WAR 81]。

疲劳寿命随着保持时间的增加而降低是与晶间损伤的出现（见图 5.34）系统相关的。在保持时间内，会发生由蠕变引起的晶间损伤，这种损伤不仅发生在疲劳裂纹尖端，而且还出现在整个材料中。

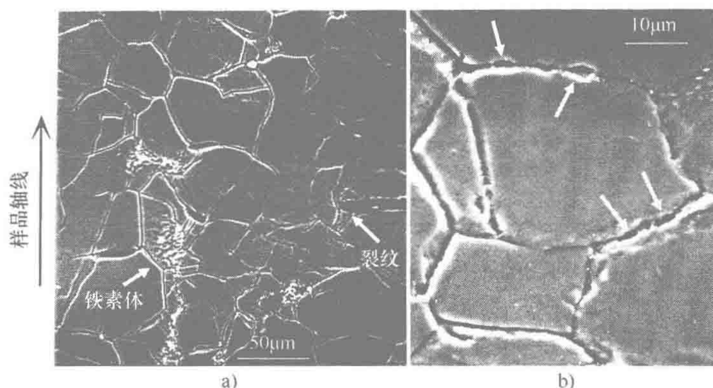


图 5.34 奥氏体不锈钢中观察到的疲劳-蠕变晶间损伤的例子（试验是在 600℃下进行的）。**a）316 不锈钢，$\Delta\varepsilon_p/2=1\%$，$t_m=0.5h$，纵向剖面的光学显微照片。b）316 不锈钢，$\Delta\varepsilon_p/2=1\%$，$t_m=0.5h$，可以看到箭头所示的晶间空腔的形核**[ARG 96a, ARG 96b]。

5.3.2.3 疲劳损伤和疲劳寿命的物理模型

人们已经开发了两种类型的模型来表明保持时间对疲劳寿命的影响[ANT 11, PIN 09]。第一类模型是基于晶界滑动建立的[MCL 78]。不幸的是，关于这一现象，没有足够的数据来完全证实这类模型。第二类模型更具有实际意义。它是基于晶间损伤的度量建立的，可由下式加以定义

$$D = L_f/L_t \tag{5.5}$$

式中，L_f是每单位面积开裂晶界的累积长度；L_t是每单位面积的晶界总长度。对 316 型不锈钢所进行的停止疲劳试验已经证明，作为一种初步的近似，D 随着循环次数呈线性变化（也可参见 Hales 的文献[HAL 80]）。我们因而可以定义每循环晶间损伤 D_c为

$$D_c = D/N \tag{5.6}$$

D_c随着试验条件（温度、变形和保持时间）的变化可以通过实验进行确定[ARG 96a, ARG 96b, LEV 82, LEV 88, PIN 83a, PIN 83b]，并可以用作建立疲劳-蠕变中微裂纹扩展定律的基础，其具体形式为

$$\left(\frac{da}{dN}\right)^{FC} = \left(\frac{da}{dN}\right)^{PF} \times \frac{1}{[1-kD_c^p N]^2} \tag{5.7}$$

式中，$(da/dN)^{FC}$和$(da/dN)^{PF}$分别是疲劳-蠕变（FC）和纯疲劳（PF）中的裂纹扩展速率；k是一个常数；指数p也是一个常数。Skelton提出了一个相似的定律[SKE 93]。对方程（5.7）进行积分，就可以获得疲劳寿命折减系数R的简单关系式，并可以转换成裂纹扩展寿命N_p^{PF}，其具体形式为

$$N_p^{PF}R = \frac{N_p^{PF} - N_R^{FC}}{N_p^{PF} \times N_R^{FC}} = kD_c^p，即\ N_R^{FC} = \frac{N_P^{PF}}{1 + kD_c^p N_p^{PF}} \tag{5.8}$$

式中，N_R^{FC}就是疲劳-蠕变寿命。另外，N_p^{PF}已经与连续疲劳中的断裂循环次数N_R^{FC}联系到一起了。图5.35给出了两个316型不锈钢的D_c和疲劳寿命折减系数R之间的关系。这些结果分布在同一直线的附近，这使我们能够建立指数p的值（p值约为0.923）。在该图中，我们也展示了Hales的测量结果[HAL 80]。该研究者采用另一种方法测量了晶间损伤，这可能会解释两种曲线之间的差异。该图还给出了另一种有趣的结果。尽管对于最长的保持时间来说，疲劳寿命是增加的（见图5.33），但与较长保持时间（1440min）对应的结果却位于同一条曲线上。这反映了一个基本事实，即对于具有很长保持时间的这些疲劳试验而言，损伤D_c更低。

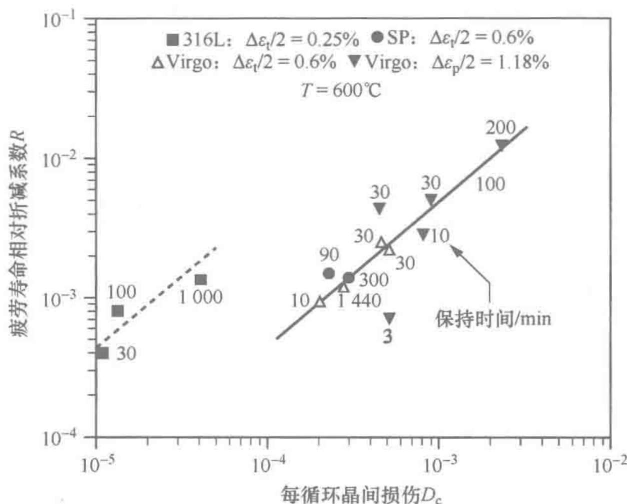


图5.35　关于两种316型奥氏体不锈钢的每次循环晶间损伤D_c与疲劳寿命折减系数R之间的关系[ARG 96a, ARG 96b]。

另外，我们已经证明在稳定状态下的每次循环损伤D_c可以用下式表示，即

$$D_c = \frac{2B}{\sqrt{E}}(\sigma_{tmax})^4(\sigma_R)^{1/2} \tag{5.9}$$

式中，E是弹性模量；B只随温度而变化；σ_{tmax}是应力松弛开始时所达到的应力

最大值；σ_R是松弛应力幅值[LEV 88]。这种方法目前只有在一个温度（600℃）下得到了证实，但已经应用于三个等级的316型不锈钢，使我们能够在疲劳-蠕变试验期间正确估算疲劳寿命。

5.3.3 镍基超合金

5.3.3.1 超合金的显微组织

超合金（镍基合金或镍铁基合金）用于制造飞机发动机以及能源设备的受热零件。这些合金主要通过与具有面心立方结构（FCC）的 γ 基体共格的小沉淀相来进行强化。这些沉淀相（又称为 γ' 相）的晶体结构为 $L1_2$ 结构，与有序化合物 Ni_3Al 的结构类型相同，对于 Ni_3Al 的结构来说，铝原子位于面心立方晶胞的顶点上，镍原子位于面心立方晶胞的面心处。

这些合金的成分是复杂的。读者阅读一些关于超合金的著作是非常有用的[SIM 72, SUP 08, TIE 89]。在镍基体上添加一些元素，可以降低氧化速率，并提高力学性能以及抗蠕变和抗疲劳-蠕变性能。在目前应用的合金中，γ' 相的体积分数在40%~70%的范围内变化。γ' 沉淀相的形状为球体或立方体，这取决于共格的匹配程度。碳化物在晶界处存在是为了限制晶界滑动。

为了制备这些合金，需要经历各种工艺过程，涉及多晶或单晶凝固、锻造和基于热等静压的粉末冶金（HIC）。

一些合金（如 Inconel 718 合金）除了含有铁之外还含有铌，这些合金是通过 γ'' 相进行强化的，γ'' 相的化学成分为 Ni_3Nb，其晶体结构为 DO_{22}。该相也和基体保持共格关系，沉淀析出时具有圆盘形，其扁平面沿着 c 轴分布，沿着该方向晶格不匹配性最大（约为2%）。

5.3.3.2 变形机制

这些合金的变形机制已经得到广泛的研究，总结如下：

1）低温变形通常会导致沉淀粒子的剪切。由于 γ' 相的有序性，这种剪切会导致全位错对 $1/2a<110>$ 的形成（见图5.36）。对沉淀粒子 γ'' 相的情况，为了恢复其有序性，必须形成四重全位错[PAU 69]。当合金经历循环变形时，γ' 或 γ'' 粒子的剪切会造成软化，从而沿着强烈滑移带引起一个较大的局部变形（参见文献［CLA 80，CLA 82，LER 84，STO 78］中的例子）。

2）在高温条件下，全位错经常会绕过沉淀粒子。这种情况能够通过粒子的长大而得到促进。交滑移可以增加位错的运动性，会在 γ 和 γ' 界面处形成更为均匀的位错结构和位错缠结。

3）当沉淀粒子被剪切时，机械阻力会随着粒子尺寸的增加而增加。当粒子被绕过时，会发生相反的现象。在这些粒子的两种穿越方式之间的转变期间，合金的机械阻力处于最大值。

4）在高温和低变形速率条件下，变形是受蠕变控制（位错攀移）的，而且在某些条件下，在多晶合金中也可能涉及晶界滑动。

5）在中间温度下（约为500℃），我们经常可以观察到动态时效现象（Portevin Le Chatelier效应），当该种现象发生时，它会引起额外的硬化以及疲劳寿命和塑性的降低。

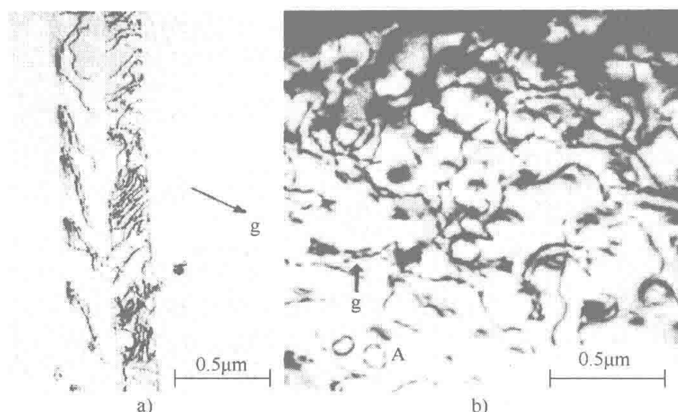


图5.36 Waspaloy超合金（19Cr-13Co-4.3Mo-1.3Al-3Ti-Bal：Ni）**在25℃条件下进行循环变形所形成的位错结构。注意位错对的存在。a）超合金中粒子被位错剪切的特性；b）同一合金中位错绕过大粒子的特性**（图中A处可以看到一个位错环）[LER 84]。

我们都知道，疲劳寿命N_f是由裂纹萌生阶段的寿命（N_i）及其后面的裂纹扩展阶段的寿命（N_p）组成的，因而有$N_f = N_i + N_p$。在超合金这部分内容中，我们已经初步选择了一些特定的实验结果，都与在低周疲劳试验中所研究的裂纹萌生阶段有关。接着，我们将说明晶间疲劳对疲劳裂纹扩展速率（PR）的有害影响。在本章的框架中，不可能面面俱到地介绍所有与超合金热疲劳相关的实验结果。感兴趣的读者可以参考《MIM treaty》中的一章内容来了解更多的细节内容[ANT 11,PIN 09]。

5.3.3.3 铸造多晶超合金中的高温低周疲劳

1. 时效与氧化

在拉伸加载下保持一段时间、降低加载频率和升高温度通常都会导致疲劳寿命的降低和晶间断裂的发生。然而，这一普遍规律也存在许多例外情况。我们将以Rene 80合金（14Cr-9.5Co-4Mo-4W-3Al-5Ti-0.03Zr-0.8Hf-0.17C-Bal：Ni）为例说明这一情况，该合金广泛用于涡轮机用铸造多晶合金叶片的制造。该合金的γ基体中含有较大体积分数（50%～60%）的γ'相。γ和γ'的晶格不匹配度比较低，大约有0.3%。图5.37和图5.38给出了该合金中的一些典型结

果[ANT 81a, ANT 81b]。值得注意的是，871℃和982℃（具有较低的变形）时的疲劳寿命随着保持时间的增加而增加。在这些试验期间，我们能够看到该合金连续发生软化，没有发生沉淀粒子被位错剪切的现象。

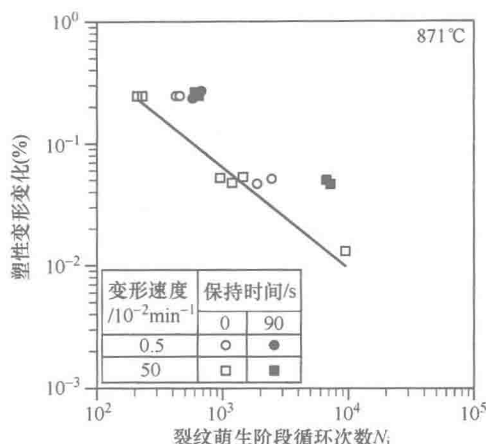


图 5.37 Rene 80 合金（14Cr-9.5Co-4Mo-4W-3Al-5Ti-0.03Zr-0.8Hf-0.17C-Bal：Ni）**在 871℃温度下根据给定条件进行低周疲循环劳试验所表现的行为**[ANT 81a]。

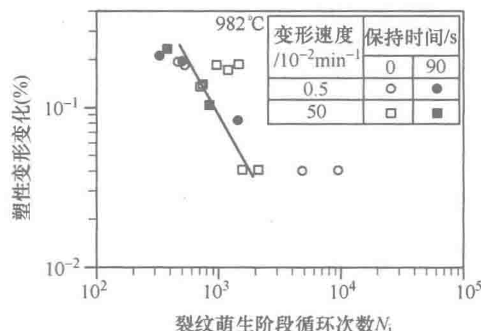


图 5.38 Rene 80 合金（成分见图 5.37 的图题）**在 982℃温度下根据给定条件进行低周循环疲劳试验所表现的行为**[ANT 81b]。

该合金的软化是由于γ'粒子的长大造成的（见图 5.39）。裂纹在晶间萌生，而且优先出现在与拉伸应力轴垂直的晶界上。这些晶界也是被高度氧化的（见图 5.40）。机械循环显著加速了沉淀粒子的长大速度。当合金在没有发生变形的条件下时效时，没有发生沉淀粒子长大现象。

在该种情况下，疲劳寿命源于时效加速（有利影响）引起的应力松弛与涉及晶界优先氧化的损伤（不利影响）之间的竞争。

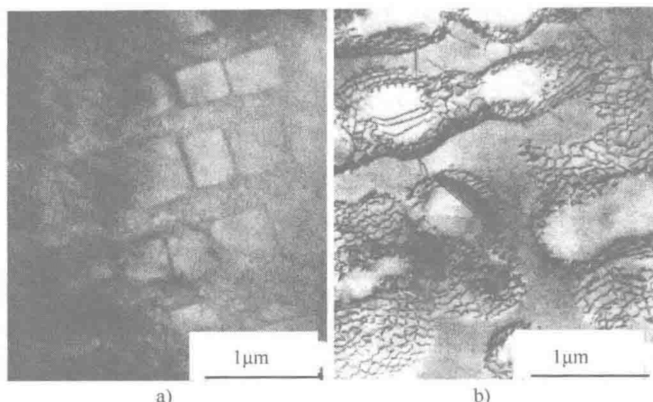


图5.39 透射电镜照片：a）Rene 80 合金（成分见图5.37的图题）初始显微结构的暗场像；b）981℃和 $\Delta\varepsilon_p=0.196\%$ 条件下进行低周疲劳试验获得的显微组织。需要注意的是，初始显微结构中 γ' 沉淀的双峰漫衍射消失了，并且围绕已经长大的沉淀形成的位错缠结具有刃形位错特征。细小沉淀发生了溶解[ANT 81b]。

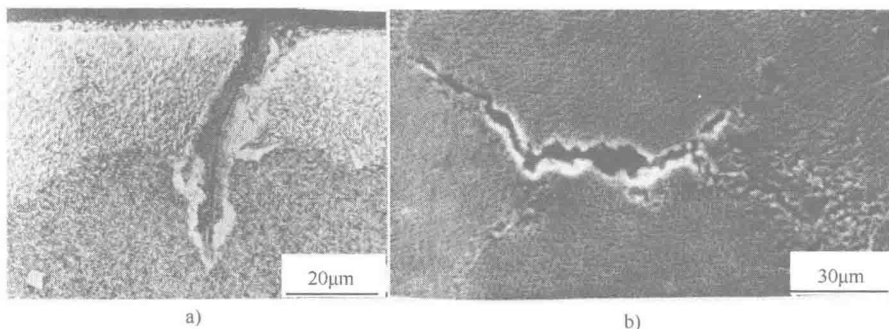


图5.40 a）Rene 80 合金（成分见图5.37的图题）在 $\dot{\varepsilon}=0.50\%/\text{min}$、$\Delta\varepsilon_p=0.25\%$ 条件下进行试验期间形成的氧化物；b）合金在 $\dot{\varepsilon}=0.50\%/\text{min}$、$\Delta\varepsilon_p=0.50\%$ 和 $t_m=90\text{s}$ 条件下进行试验时产生的垂直于拉伸轴的晶界断裂。可以看出是 $M_{23}C_6$ 型碳化物形成的氧化[ANT 81b]。

对该合金，人们提出裂纹萌生准则[ANT 81b]。这一准则是在断裂力学和许多金相显微观察的基础上建立起来的。

依据其他研究者对晶间氧化的研究工作[PED 82]，已经证明裂纹萌生时的循环次数可以用下式表示，即

$$N_i=C_2\frac{\nu}{1+\nu t_h}\exp\frac{Q}{kT}(\Delta\varepsilon_p)^{-8n'} \tag{5.10}$$

式中，C_2是材料的常数；ν是循环频率；t_h是保持时间；n'是循环加工硬化系数

($\Delta\sigma = K(\Delta\varepsilon_p)^{n'}$)；$Q$ 是损伤元素（一般指氧）的扩散激活能；T 是绝对温度；R 是理想气体常数。

该方程使我们能够正确预测涡轮机叶片的疲劳寿命。它也使我们能够解释最小疲劳寿命存在的原因，这种现象经常可以在该种合金及其他超合金中观察到，尤其当它们在 550～770℃的温度范围内进行试验时[ANT 11, PIN 09]。

晶间氧化能够造成疲劳寿命的降低，甚至当这种氧化在低载荷下静态进行时（预氧化）也会如此，这已经由图 5.41 中的结果加以证实[ANT 79a]。

通过图 5.41 我们可以看出，预氧化之后的简单制造工艺可以抑制预先存在的晶间裂纹，足以达到非预氧化材料的寿命。

由碳化物的优先氧化而造成的晶间损伤程度可以用光学显微镜观察出来（见图 5.42）。

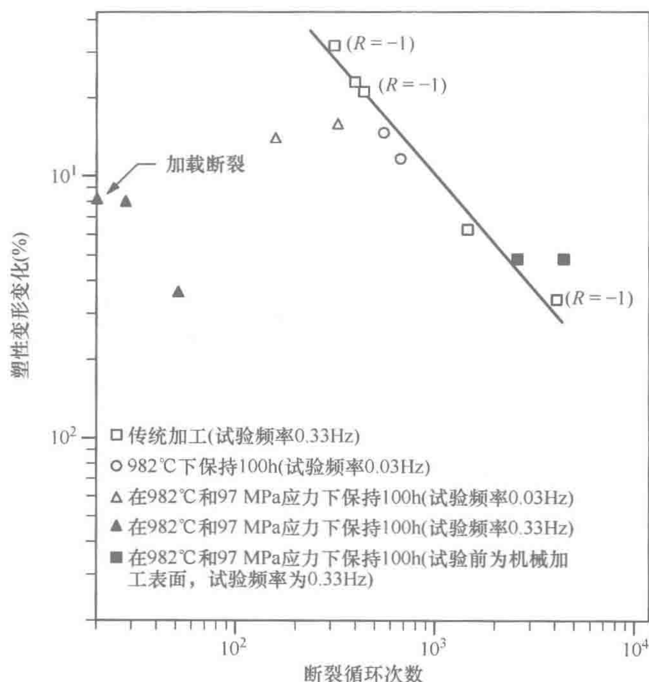


图 5.41 预置应力作用对 Rene 80 合金（成分见图 5.37 的图题）**在 871℃下的低周循环疲劳寿命的影响。每项试验均是在 $R_\varepsilon = \varepsilon_{min}/\varepsilon_{max} = 0.05$ 的条件下进行的**[ANT 79a]。

2. 热疲劳中发生的其他显微组织不稳定

所有这些实验观察结果表明，显微组织的改变（例如 γ' 粒子的长大和晶间碳化物的氧化）能够显著影响疲劳寿命。还能够发生其他的动态时效效应。因而，对 Waspaloy 合金（19Cr-13Co-4.3Mo-1.3Al-3Ti-0.006B-0.06Zr-0.08C-Bal：Ni）

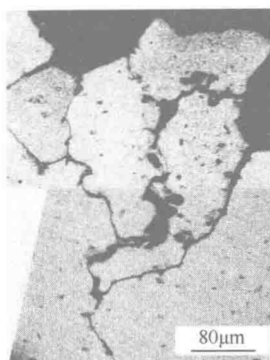


图5.42 在加载条件下经受预时效处理的Rene 80合金（成分见图5.37的图题）断口表面附近的检验照片。试验是在871℃、0.33Hz、$R_\varepsilon=\varepsilon_{min}/\varepsilon_{max}=0.05$和$\Delta\varepsilon_t=0.57\%$条件下进行的。

（一种用来制造涡轮盘的合金），我们可以观察到碳化物在滑移带上沉淀析出（见图5.43）。这些滑移带会在晶界上产生应力集中，而晶界本身就会由于氧化而脆化（见图5.44）。

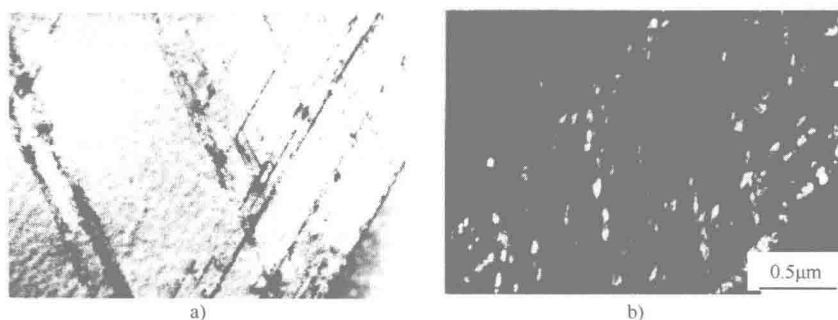


图5.43 Waspaloy合金（成分见文中）在650℃下进行低周疲劳试验所得试样的透射电镜照片。a）明场像；b）与含有碳化物衍射斑点一起获得的暗场像。需要注意的是，碳化物优先沿着滑移带和在晶界处形成[LER 84]。

通过所有这些研究工作所获得的重要结论就是不存在一个可以适用于所有合金的单一模型。必须针对每一合金开发具体的模型。

5.3.3.4 超合金中裂纹的扩展

1. 氧化的影响

许多致力于涡轮盘用合金（Inconel 718合金和Waspaloy合金）的研究已经表明，在氧化气氛存在的条件下，裂纹扩展速率会显著高于真空环境条件下的扩展速率。图5.45给出了一个Inconel 718合金（30Fe-18Cr-3Mo-5.2Nb-0.6Al-0.8Ti-0.006B-0.05C-Bal：Ni）的例子。

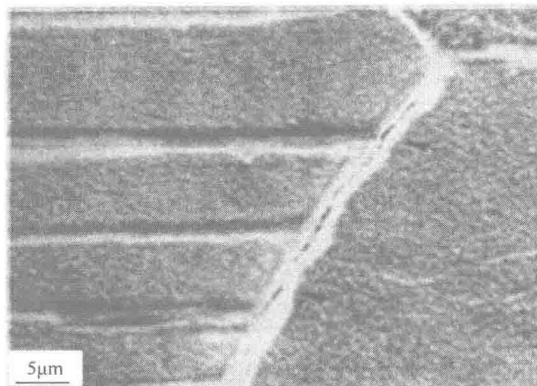


图 5.44 Waspaloy 合金在 527℃下进行低周疲劳试验时产生的滑移带诱发的氧化晶界裂纹。微裂纹用深色箭头标出[LER 84]。

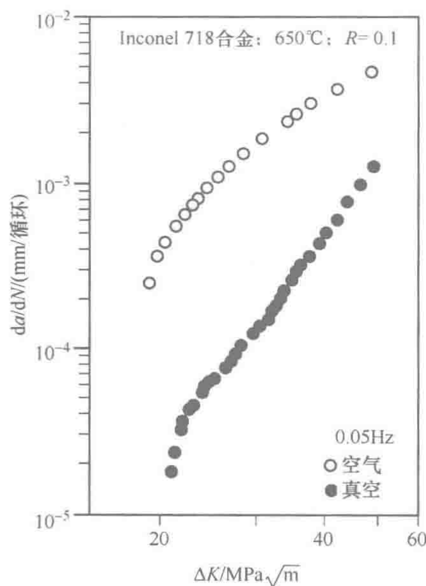


图 5.45 环境（大气条件或真空条件）对 Inconel 718 合金在 650℃条件下的疲劳裂纹扩展速率的影响。试验是在 $R=0.10$ 和 0.05Hz 的频率下进行的[GHO 92]。

在该合金中，已经证明在一定的氧偏压值 PO_2 以下，裂纹扩展速率不会随着 PO_2 而变化，断裂模式仍为穿晶断裂[AND 92, MOL 97]。超过这个临界压力值之后，裂纹扩展速率会增加两个或三个数量级，于是断裂模式就变为晶间断裂。我们认为氧可能具有短距离效应（氧化物在晶界处形成）和更长距离效应（沿着晶

界扩散以及能够形成释放脆化元素的其他元素）。

为了解释这些令人惊奇的效应，尤其是存在氧偏压转变的现象，我们可以做出如下假设。在大气压力下，晶界处容易形成 NiO 和 FeO 尖晶石。这些氧化物是多孔的，能够导致氧在金属和氧化物界面上进行扩散，从而产生连续氧化。然而，氧的偏压会逐渐降低，以致氧元素在到达裂纹尖端之前，必须穿透一个孔隙蜿蜒缠结的网络。于是氧的偏压有时不足以保证尖晶石的形成。

当压力降低到足够小时（约为 10^{-1}Pa），氧化铬（Cr_2O_3）是热力学稳定的，由于它是致密的，因而会引起表面钝化。为了证实这些说法的有效性，进行了一些细致的实验。

当我们施加包含一个保持时间的力学循环时，该循环就会导致氧化物的断裂。除此之外，保持时间的初始时刻就是有害时期，因为裂纹萌生会发生在 Cr_2O_3 形成的钝化之前。

从实用角度而言，建立适合在裂纹尖端处快速释放应力的显微组织是更有益的，即建立能够导致高的初级蠕变速率的显微组织。Inconel 718 合金和另一种由粉末冶金制造的超合金 N18 的相关研究工作可以为这种分析提供有力的支持[CHA 97]。对这一机制分析的另一种结果就是可以对强化晶界和限制晶界氧化的元素进行研究。

2. 化学成分的影响

Inconel 718 合金已经成为许多研究工作的研究对象。在该合金中添加少量的硼（小于 0.01%）就可以延缓疲劳裂纹扩展速率（见图 5.46）。我们知道这种元素倾向于优先在晶界处偏析，而且能够改变沿着晶界分布的碳化物及其他相的形貌[XIA 06]。

其他研究工作致力于研究磷作为微量元素的影响[SUN 98]。该种元素似乎对 Inconel 718 合金的晶界抗氧化性具有有益的影响。它能够改变该合金中存在的晶间相 δ（Ni_3Nb）的形貌。磷元素的这种有益的影响归因于它能够充当晶间氧化的抗氧化剂。

除了硼和磷之外，其他微量元素的添加能够强化 Inconel 718 合金的晶界。因此，添加微量镁（$4 \sim 100 \times 10^{-4}$%）可以导致循环蠕变期间疲劳寿命的增加[XIE 07]。

5.3.3.5 小结

本节的目的就是对高温疲劳的相关机制进行说明。由于温度升高而造成的额外损伤要么是一种体积性质的损伤（如在奥氏体不锈钢中），要么是一种表面性质的损伤（如在镍基超合金中）。对于后者而言，上面这一规则存在许多例外情况，根据该规则，疲劳寿命由于温度升高和/或保持时间与疲劳循环次数的叠加而降低。在高温条件下，当断裂模式为晶间断裂时，裂纹扩展速率会显著增

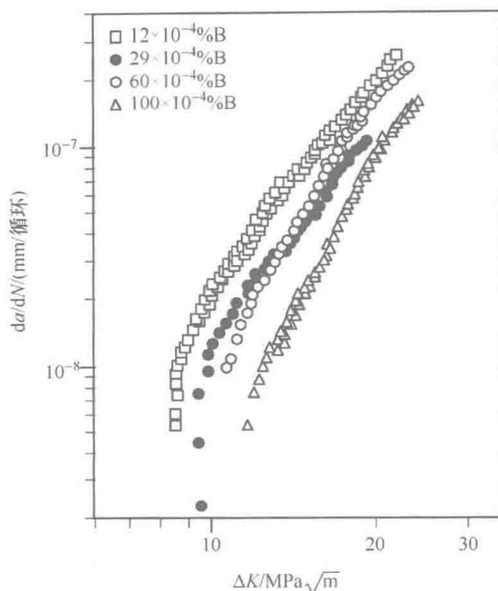


图 5.46　硼对 Inconel 718 合金在 650℃、频率为 30Hz 和 $R=0.05$ 条件下的疲劳裂纹扩展速率的影响[XIA 06]。

加。这种裂纹扩展速率的增加以及断裂模式的转变都与氧化的有害影响和变形方式的演变之间的相互作用有关。合金成分的变化（甚至是微小的变化）能够限制晶间氧化并降低疲劳裂纹扩展速率，这与 Inconel 718 合金所表现出来的性质是一样的。

5.4　结论

本章旨在强调晶间疲劳的突出特性。尤其重要的是，似乎疲劳裂纹萌生经常具有晶间断裂的性质。很显然，这一结论基本适用于纯金属和金属合金。对于工业合金而言，还要考虑许多其他因素，例如夹杂的有害作用、多相合金中各相之间力学性能的差异以及表面状态（残余应力和表面粗糙度）的影响。

在室温及没有明显的环境影响的条件下，当局部宏观条件（变形速率和温度）累积到一起时，应力的热分量就会非常大，因而体心立方结构（BCC）金属材料就会萌生晶间裂纹。人们已经依据螺型位错的性质对此提出了基本解释。从实践角度而言，很少能够在冶金上找到解决办法来避免这种裂纹萌生方式。

对于面心立方结构（FCC）合金来说，在接近于室温条件时，晶界（尤其是孪晶界）是裂纹萌生的优先位置。仍然需要进行许多详细的研究来理解这一

现象，已经确定了关于这些研究的相关指南。从实用观点出发，能够利用合金的成分和层错能来限制这种裂纹萌生方式。

对于面心立方结构（FCC）合金来说，温度的升高会促进位错交滑移，从而引起变形的均匀化。这会减少加工硬化，延迟裂纹萌生。实际上，我们的确可以看到一些当温度升高的时候，疲劳性能得到了改善的例子。然而，在大多数情况下，温度的升高会造成疲劳寿命的降低，促进晶间损伤。这种疲劳寿命的降低经常是与氧化（多数情况下为晶间氧化）直接相关的。在大部分镍基超合金中尤其如此。这些氧化效应通常在本质上属于表面损伤，需要建立相关模型来考虑这种具体的局部裂纹萌生（甚至在低温下更是如此）。与探索更高工作温度（现代涡轮机叶片就属于这种情况）相关的巨大技术挑战使人们借助于开发热障材料来寻找解决办法。这些热障材料会部分屏蔽热场而限制氧化。

然而，蠕变晶间孔洞是奥氏体不锈钢家族中最易发生的损伤形式。这类损伤与氧化相反，基本上属于体积损伤。我们已经证明模拟疲劳裂纹和晶间孔洞之间的相互作用是可能存在的，因而能够提供以物理学为基础的疲劳寿命预测模型。从实用主义的观点出发，将来会找到解决办法来改善这些材料的抗蠕变性能。在奥氏体不锈钢中添加 2.5% 的钼（316 型不锈钢），就是为了能够极大改善奥氏体不锈钢的抗疲劳-蠕变性能。

5.5 致谢

作者诚挚地感谢 Joëlle 在本章的写作过程中给予的极为有价值的帮助。

5.6 参考文献

[ACK 83] ACKERMANN F., MUGHRABI H., SEEGER A., "Temperature and strain-rate dependence of the flow stress of ultrapure niobium single crystals in cyclic deformation", *Acta Metallurgica*, 31, p. 1353-1366, 1983.

[AND 92] ANDRIEU E., MOLINS R., GHONEM H., PINEAU A., "Intergranular crack tip oxidation mechanisms in nickel-based superalloy", *Materials Science & Engineering*, A154, p. 21-28, 1992.

[ANT 79a] ANTOLOVICH S.D., DOMAS P., STRUDEL J.L., "Low cycle fatigue of René 80 as affected by prior exposure", *Metallurgical Transactions*, 10A, p. 1859-1868, 1979.

[ANT 79b] ANTOLOVICH S.D., BASHIR S., TAUPIN P., "Low cycle fatigue of as -HIP and HIP + forged René 95", *Metallurgical Transactions*, 10A, p. 1481-1490, 1979.

[ANT 81a] ANTOLOVICH S.D., LIU S., BAUR R., "Low cycle fatigue behavior of René 80 at elevated temperature", *Metallurgical Transactions*, 12A, p. 473-481, 1981.

[ANT 81b] ANTOLOVICH S.D., ROSA E., PINEAU A., "Low cycle fatigue of René 77 at elevated temperatures", *Materials Science & Engineering*, 47, p. 47-57, 1981.

[ANT 11] ANTOLOVICH S.D., PINEAU A., "High temperature fatigue", in BATHIAS C., PINEAU A. (eds), *Fatigue of Materials and Structures – Application to Damage and Design*, p. 1-190, ISTE, London and John Wiley & Sons, New York, 2011.

[ARG 96a] ARGENCE D., Endommagements couplés de fatigue et de fluage sous chargement multiaxial appliqué à un acierinoxydable austénitique, Thesis of Ecole des Mines de Paris, 1996.

[ARG 96b] ARGENCE D., PINEAU A., "Predictive metallurgy applied to creep-fatigue damage of austenitic stainless steels", in HONDROS E.H., MC LEAN M. (ed.), *Structural Materials: Engineering Application Through Scientific Insight*, p. 229-257, The Institute of Materials, The University Press, Cambridge, United Kingdom, 1996.

[BER 81] BEREMIN F.M., "Cavity formation from inclusions in ductile fracture of A508 steel", *Metallurgical Transactions A*, 12A, p. 723-731, 1981.

[BLO 05] BLOCHWITZ C., TIRSCHLER W., "Twin boundaries as nucleation sites", *Crystal Research and Technology*, 40, p. 32-41, 2005.

[BOW 88] BOWMAN R.R., ANTOLOVICH S.D., "The effect of microstructure on the fatigue crack growth resistance of nickel base superalloys", in DUHL D.N., MAURER G., ANTOLOVICH S., LUND C., REICHMAN S. (eds), *Superalloys 1988*, p. 565-574, AIME, Warrendale, PA, 1988.

[BRA 66] BRANDON D.G., "The structure of high-angle grain boundaries", *Acta Metallurgica*, 14, p. 1479-1484, 1966.

[BRO 79] BROWN M.W., MILLER K.J., "Biaxial cyclic deformation of steels", *Fatigue of Engineering Materials and Structures*, 1, p. 93-106, 1979.

[CAI 91] CAILLETAUD G., DOQUET V., PINEAU A., "Cyclic multiaxial behaviour of an austenitic stainless steel: Microstructural observations and micromechanical modeling", in KUSSMAUL K., MCDIARMID D., SOCIE D. (eds), *Fatigue Under Biaxial and Multiaxial Loading*, ESIS 10, Mechanical Engineering Publications, London, p. 131-149, 1991.

[CAI 10a] CAILLARD D., "Kinetics of dislocations in pure Fe. Part I: In situ straining experiments at room temperature", *Acta Metallurgica*, 58, p. 3493-3503, 2010.

[CAI 10b] CAILLARD D., "Kinetics of dislocations in pure Fe. Part II: In situ straining experiments at low temperature", *Acta Metallurgica*, 58, p. 3504-3515, 2010.

[CHA 97] CHASSAIGNE J.C., High temperature crack propagation in Ni-base superalloy N18 fabricated by pm; study of the coupling of mechanical and environmental effects at the head of a crack, Thesis, Ecole des Mines de Paris, 1997.

[CLA 80] CLAVEL M.C., LEVAILLANT C., PINEAU A., *Creep-Fatigue-Environment Interactions*, PELLOUX R.M., STOLOFF N.S. (eds), p. 24-45, AIME, Warrendale, PA, 1980.

[CLA 82] CLAVEL M., PINEAU A., "Fatigue behaviour of two nickel base alloys – Part I: Experimental results on low cycle fatigue, fatigue crack propagation and substructures", *Materials Science & Engineering*, 55, p. 157-171, 1982.

[COO 85] COOPER C.V., FINE M.E., "Fatigue micro-crack initiation in polycrystalline alpha-iron with polished and oxidized surfaces", *Metallurgical Transactions A*, 16A, p. 641-649, 1985.

[COT 89] COTTRELL A.H., "Strength of grain boundaries in pure metals", *Materials Science and Technology*, 5, p. 1165-116, 1989.

[COT 90a] COTTRELL A.H., "Strengthening of grain boundaries by segregated interstitials in iron", *Materials Science and Technology*, 6, p. 121-123, 1990.

[COT 90b] COTTRELL A.H., "Strength of grain boundaries in impure metals", *Materials Science and Technology*, 6, p. 325-329, 1990.

[COU 83] COUJOU A., "Deformation in situ d'un alliage à basseénergie de fauted'empilement", *Acta Metallurgica*, 31, p. 1505-1515, 1983.

[DOQ 91] DOQUET V., PINEAU A., "Multiaxial low cycle fatigue behaviour of a mild steel", in KUSSMAUL K., MCDIARMID D., SOCIE D. (eds), *Fatigue Under Biaxial and Multiaxial Loading ESIS 10*, p. 81-101, Mechanical Engineering Publications, London, 1991.

[DOQ 09] DOQUET V., "Plasticité cyclique et amorçage de fissures de fatigue", in CLAVEL M., BOMPARD P. (eds), *Endommagement et rupture des matériaux 1,généralités, matériaux métalliques*, Hermès-Lavoisier, Paris, 2009.

[FOU 06a] FOURNIER B., SAUZAY M., CAES C., NOBLECOURT M., MOTTOT M., "Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel. Part I: Study of the influence of strain amplitude and temperature under pure fatigue loadings using an enhanced stress partitioning method", *Materials Science & Engineering*, A437, p.183-196, 2006.

[FOU 06b] FOURNIER B., SAUZAY M., CAES C., MOTTOT M., NOBLECOURT M., PINEAU A., "Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel. Part II: Study of the influence of creep and stress relaxation holding times on cyclic behaviour", *Materials Science & Engineering*, A437, p. 197-211, 2006.

[FRI 64] FRIEDEL J., *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, 1964.

[FRO 82] FROST H.J., ASHBY M.J., *Deformation-Mechanism Maps. The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Pergamon Press, Oxford, 1982.

[GHO 92] GHONEM H., ZHENG D., "Depth of intergranular oxygen diffusion during environment-dependent fatigue crack growth in alloy 716", *Materials Science & Engineering*, 150, p. 151-160, 1992.

[GRI 21] GRIFFITH A.A., "The phenomena of rupture and flow in solids", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Series A, 281, p. 163-198, 1921.

[HAL 80] HALES R., "A quantitative metallographical assessment of structural degradation of type 316 stainless steel during creep-fatigue", *Fatigue of Engineering Materials and Structures*, 3, p. 339-356, 1980.

[HU 96] HU Y., WANG Z., "Fatigue crack initiation and early growth in a copper bicrystal with a grain boundary perpendicular to stress axis", *Scripta Materialia*, 36, p. 1019-1025, 1996.

[HU 98] HU Y., WANG Z., "Grain boundary effects on the fatigue deformation and cracking behavior of copper bicrystals", *International Journal of Fatigue*, 20, p. 463-469, 1998.

[KAN 95] KANEKO Y., HASHIMOTO S., MIURA S., "Cracking along mechanical twin boundaries during fatigue deformation in a ferritic stainless steel crystal", *Philosophical Magazine Letters*, 72, p. 297-301, 1995.

[KAN 99] KANEKO Y., KITAGAWA K., HASHIMOTO S., "Fatigue crack propagation in copper bicrystals having the grain boundaries of Σ3 vicinal domain", *Interface Science*, 7, p. 147-158, 1999.

[KIM 78a] KIM W., LAIRD C., "Crack nucleation and stage i propagation in high strain fatigue-I. Microscopic and interferometric observations", *Acta Metallurgica*, 26, p. 777-787, 1978.

[KIM 78b] KIM W., LAIRD C., "Crack nucleation and stage i propagation in high strain fatigue-II mechanism", *Acta Metallurgica*, 26, p. 777-787, 1978.

[KIT 04] KITAMURA T., SUMIGAWA T., OHISHI K., "Slip behavior and local stress near grain boundary in high-cycle fatigue of copper polycrystal", *International Journal Series A*, 47, p. 92-97, 2004.

[KOB 08] KOBAYASHI S., INOMATA T., KOBAYASHI H., TSUREKAWA S., WATANABE T., "Effects of grain boundary and triple junction-character on intergranular fatigue crack nucleation in polycrystalline aluminum", *Journal of Materials Science*, 43, p. 3792-3799, 2008.

[LEE 88] LEE W.J., CHUNG Y.M., FINE M.E., "Effect of environment and grain size on cyclic deformation and surface hardening of iron", *Metallurgical Transactions A*, 19A, p. 337-344, 1988.

[LER 84] LERCH B.A, JAYARAMAN N., ANTOLOVICH S.D., "A study of fatigue damage mechanisms in Waspaloy from 25 to 800°C", *Materials Science & Engineering*, 66, p. 151-166, 1984.

[LEV 79] LEVAILLANT C., REZGUI B., PINEAU A., "Effects of environment and hold times on high temperature low cycle fatigue behaviour of 316L stainless steel", in MILLER K.J., SMITH R.F. (eds), *Third International Conference on Mechanical Behaviour of Materials*, 2, p. 163-172, Elmsford, New York, 1979.

[LEV 82] LEVAILLANT C., PINEAU A., "Assessment of high-temperature low-cycle fatigue of austenitic stainless steels by using intergranular damage as correlating parameter", in AMZALLAG C., LEIS B.N., RABBE P. (eds), *Low-Cycle Fatigue and Life Prediction, ASTM STP 770*, p. 169-193, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1982.

[LEV 88] LEVAILLANT C., GRATTIER J., MOTTOT M., PINEAU A., "Creep and creep-fatigue intergranular damage in austenitic stainless steels: Discussion of the creep-dominated regime", in SOLOMON H.D., HALFORD G.R., KAISANT L.R., LEIS B.N. (eds), *Low-Cycle Fatigue, ASTM STP 942*, p. 414-437, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988.

[LI 89] LI C., BRETHEAU T., "The role of grain boundary compatibility in fatigue cracking of aluminum bicrystals", *Acta Metallurgica*, 37, p. 2645-2650, 1989.

[MA 89] MA B., LAIRD C., "Overview of fatigue behavior in copper single crystals–II. Population, size distribution and growth kinetics of Stage I cracks for tests at constant strain amplitude", *Acta Metallurgica*, 37, p. 325-336, 1989.

[MAG 78] MAGNIN T., DRIVER J., RIEU J., "Comportement en fatigue oligocyclique de monocristaux cubiques centrés", *Mémoires et etude scientifiques de la revue de métallurgie*, p. 293-300, 1978.

[MAG 79] MAGNIN T., DRIVER J.H., "The influence of strain rate on the low cycle fatigue properties of single crystals and polycrystals of two ferritic alloys", *Materials Science & Engineering*, 39, p. 175-185, 1979.

[MAG 89] MAGNIN T., RAMADE C., LEPINOUX J., KUBIN L.P., "Low-cycle fatigue damage mechanisms of FCC and BCC polycrystals: homologous behaviour?", *Materials Science & Engineering*, A118, p. 41-51, 1989.

[MCL 78] MC LEAN D., PINEAU A., "Grain boundary sliding as a correlating concept for fatigue hold-times", *Metal Science*, 12, p. 313-316, 1978.

[MOL 97] MOLINS R., HOCHSTETTER G., CHASSAIGNE J.C., ANDRIEU E., "Oxidation effects on the fatigue crack growth behaviour of alloy 718 at high temperature", *Acta Materialia*, 45, p. 663-674, 1997.

[MUG 76] MUGHRABI H., HERZ K., STARK X., "The effect of strain-rate on the cyclic deformation properties of α-iron single crystals", *Acta Metallurgica*, 24, p. 659-668, 1976.

[MUG 83] MUGHRABI H., WANG R., DIFFERT K., ESSMAN U., AVALOS M., ALVAREZ I., "Fatigue crack initiation by cyclic slip irreversibilities in high-cycle fatigue", in LANKFORD J., DAVIDSON D.L., MORRIS W.L., WEI R.P (eds), *ASTM STP 811*, p. 169-193, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1983.

[NAH 77] NAHM H., MOTEFF J., DIERCKS D.R., "Substructural development during low cycle fatigue of AISI 304 stainless steel at 649°C", *Acta Metallurgica*, 25, p. 107-116, 1977.

[NAH 81] NAHM H., MOTEFF J., "Characterization of fatigue substructure of Incoloy Alloy 800 at elevated temperature", *Metallurgical Transactions A*, 12A, p. 1011-1025, 1981.

[NEU 89] NEUMANN P., TONNESSEN A., "Crack initiation at grain boundaries in f.c.c. materials", KETTUNEN P.O., LEPPISTO T.K., LEHTONEN M.E. (eds), *Proc. 8th International Conference on Strength of Metals & Alloys (ICSMA 8)*, 2, p. 743-748, Pergamon Press, Oxford, 1989.

[NEU 97] NEUMANN P., "Preferred locations for fatigue crack initiation", *High Cycle Fatigue of Structural Materials*, p. 145-155, TMS, Warrendale, PA, 1997.

[ORO 49] OROWAN E., "Fracture and strength of solids", *Reports on Progress in Physics*, 12, p. 185-232, 1949.

[PAR 76] PARSONS M.W., PASCOE K.J., "Observations of surface deformation, crack initiation and crack growth in low cycle fatigue under biaxial stress", *Materials Science & Engineering*, 22, p. 31-50, 1976.

[PAU 69] PAULONIS D.F., OBLAK J.M., DUVALL D.S., "Precipitation in nickel-base alloy 718", *Trans. ASM 62*, p. 611-622, 1969.

[PED 82] PEDRON J.P., PINEAU A., "The effect of microstructure and environment on the crack growth behaviour of Inconel 718 alloy at 650°C under fatigue, creep and combined loading", *Materials Science & Engineering*, 56, p. 143-156, 1982.

[PIN 83a] PINEAU A., "Intergranular creep-fatigue crack growth in Ni-base alloys", RAJ R. (ed.), *Flow and Fracture at Elevated Temperatures*, ASME, Metals Park, OH, 1983.

[PIN 83b] PINEAU A., "High temperature fatigue: creep-fatigue-oxidation interaction in relation to microstructure", inLARSSON L.H. (ed.), *Subcritical Crack Growth Due to Fatigue, Stress Corrosion and Creep*, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 1983.

[PIN 08] PINEAU A., "La fatigue plastique oligocyclique", in BATHIAS C., PINEAU A. (eds), *Fatigue des matériaux et des structures*, p. 129-195, Hermès-Lavoisier, Paris, 2008.

[PIN 09] PINEAU A., ANTOLOVICH S.D., "High temperature fatigue", in BATHIAS C., PINEAU A. (ed.), *Fatigue of Materials and Structures: Application to Damage Design*, ISTE, London, John Wiley & Sons, NY, 2011.

[POL 91] POLAK J., *Cyclic Plasticity and Low Cycle Fatigue Life of Metals*, 2nd edition, Academia, Prague, 1991.

[POU 11] POUILLIER E., Rupture intergranulaire semi-fragile de l'aluminium 5083 en présence d'hydrogène; etude expérimentale et simulations multi-échelles, Thesis, Mines Paris Tech, 2011.

[PRI 06] PRIESTER L., *Les joints de grains. De la théorie à l'ingénierie*, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.

[REM 78a] REMY L., THOMAS B., PINEAU A., "Temperature dependence of stacking fault energy in closed packed metals and alloys", *Materials Science & Engineering*, 36, p. 47-63, 1978.

[REM 78b] REMY L., "Kinetics of FCC deformation twinning and its relationship to stress-strain behaviour", *Acta Metallurgica*, 26, p. 443-451, 1978.

[REM 81] REMY L., "The interaction between slip and twinning systems and the influence of twinning on the mechanical behavior of FCC metals and alloys", *Metallurgical Transactions A*, 12A, p. 387-406, 1981.

[REZ 82] REZGUI B., Interaction fatigue-fluage. Effet d'un temps de maintien de traction sur la résistance à la fatigue oligocyclique à 600°C d'un acier Z2CND 17-13 (AISI 316L), Thesis, Univeristy of Paris XI, 1982

[SAT 73] SATO A., MESHJI M., "Solid solution softening and solid solution hardening", *Acta Metallurgica*, 21, p. 753-768, 1973.

[SAX 75] SAXENA A., ANTOLOVICH S.D., "Low cycle fatigue, fatigue crack propagation, and substructures in a series of polycrystalline Cu-Al alloys", *Met. Trans.*, 6A, p. 1809-1828, 1975.

[SIM 72] SIMS C.T., HAGEL W.C., *The Superalloys*, John Wiley & Sons, New York, 1972.

[SKE 93] SKELTON R.P., "Damage factors during high temperature fatigue crack growth", in AINSWORTH R.A., SKELTON R.P. (eds), *Behavior of Defects at High Temperatures*, p. 191-218, Mechanical Eng. Publications, London, 1993.

[SOM 98a] SOMMER C., MUGHRABI H., LOCHNER D., "Influence of carbon content on the cyclic deformation and stress behaviour", *Acta Materialia*, 46, p. 1527-1536, 1998.

[SOM 98b] SOMMER C., MUGHRABI H., LOCHNER D., "Influence of carbon content on the cyclic deformation and fatigue behaviour of α-iron. Part II: crack initiation and fatigue life", *Acta Materialia*, 58, p. 1537-1546, 1998.

[SON 85] SONSINO C.M., GRUBISIC V., "Fatigue behavior of cyclically softening and hardening steels under multiaxial elastic-plastic deformation", *Multiaxial Fatigue*, ASTM STP 853, p. 586-605, ASTM, Philadelphia, 1985.

[STO 78] STOLTZ R.E., PINEAU A., "Dislocation precipitate interaction and cyclic stress strain behavior of a γ' strengthened superalloy", *Materials Science & Engineering*, 34, p. 275-284, 1978.

[SUN 98] SUN W.R., GAO S.R., LEE J.H., PARK N.K., YOO Y.S., CHOE S.J., HU Z.Q., "Effects of phosphorus on the δ-Ni_3Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718", *Materials Science & Engineering*, A247, p. 173-179, 1998.

[SUP 08] SUPERALLOYS, Proceedings of conferences happening every four years and devoted to high temperature materials in the USA. 1st conference in Seven Springs Mountain Resort, Champion, PS in 1968. *Initial proceedings of 1968: International Symposium on Structural Stability in Superalloys*, I and II, AIME, New York, 1968. Now published as Superalloys 2008, for example.

[SUR 98] SURESH S., *Fatigue of Materials*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

[TIE 89] TIEN J.K., CAUFIELD T., *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, Academic Press, New York, 1989.

[WAR 81] WAREING J., "Creep-fatigue behaviour of four casts of type 316 stainless steel", *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 4, p. 131-145, 1981.

[WEI 93] WEISS J., PINEAU A., "Fatigue and creep fatigue damage of austenitic stainless steels under multiaxial loading", *Metallurgical Transactions*, 24A, p. 2247-2261, 1993.

[XIA 06] XIAO L., CHEN D.L., CHATURVEDI M.C., "Effect of boron on fatigue crack growth behaviour in superalloy IN 718 at RT and 650C", *Materials Science & Engineering*, A428, p. 1-11, 2006.

[XIE 07] XIE X.S, DONG J.X., ZHANG M.C., "Research and development of Inconel 718 type superalloy", *Material Science Forum*, 539-543, p. 262-269, 2007.

[YAM 80] YAMAGUCHI K., KANAZAWA K., "Influence of grain size on the low-cycle fatigue lives of austenitic stainless steels at high temperatures", *Metallurgical Transactions A*, 11A, p. 1692-1699, 1980.

[ZHA 11] ZHANG P., QU S., DUAN Q., WU S., LI S., WANG Z., ZHANG Z., "Low-cycle fatigue-cracking mechanisms in fcc crystalline materials", *Philosophical Magazine*, 91:2, p. 229-249, 2010.

第6章 晶间偏析与晶体材料的断裂

金属材料的许多宏观性能取决于纳米尺度或原子尺度所发生的物理化学现象。偏析现象就是相当经典的例子，导致金属材料脆化的晶间偏析尤为典型。我们也可以回顾一下 Cottrell 气团[COT 53]，该气团就是由溶质原子在位错核心周围偏析而形成的，并且通过拉伸曲线上的特征形状以宏观的方式表现出来（拉伸钩，Portevin-Le-Chatelier 带）。

在大多数情况下，冶金学者研究偏析现象的原因是因为它们会产生有害的影响，例如，钢的晶间脆化就是硫或磷的存在引起的。然而，涉及脆化偏析现象的体系远远超过了黑色金属的范畴。铋在铜中少量添加就足以导致铜的晶间脆性断裂，硫在镍中的存在也会导致同样的行为。难熔金属（Mo 和 W）晶间脆性断裂的起源还不是很清楚，经常提到的原因就是其固有的脆性。然而，很明显氧在这些材料的晶界处存在至少会增加材料的脆性。

当然，也存在偏析可以强化材料的例子。在这些例子中，最为大家所熟知的例子当属硼在金属间化合物（Ni_3Al、FeAl 和 Ti_3Al 等）中所起的强化作用。钇加入氧化铝中会提高氧化铝的塑性，也是基于相同的原理（见第4章）。

在本章中，我们将首先讨论材料的断裂，然后简要回顾晶间偏析的起源、主要模型及基本特征，最后将分析偏析在晶体材料的断裂中可能扮演的角色。

6.1 晶界与断裂

6.1.1 断裂参数——不同类型的断裂

当对材料进行机械变形时，可能发生几种结果。在较低的载荷下，只有弹性变形发生，因此，如果载荷被去除，材料会返回到初始的状态。如果作用的

本章由 Anna FRACZKIEWICZ 和 Krzysztof WOLSKI 著。

应力（σ）超过了材料的弹性极限（R_e），就会存在两种竞争机制，即塑性变形机制和原子结合键的断裂机制。

这两种现象的不断竞争最终会导致材料的失效。对每个作用的应力，塑性变形会使材料化解部分应力而不会引起应力集中，然而在缺乏塑性变形的条件下，应力会持续增加。最终，局部应力值就会达到材料的断裂应力。如果在理想晶体（理论上具有很高抗力的晶体）中不会达到原子结合键的断裂强度，则结构缺陷（夹杂、沉淀和固着位错等）的存在就会促进局部应力集中。一旦局部应力超过了裂纹萌生应力，材料最终就会不可避免地发生断裂。

结构单元的断裂是任何材料都必须关注的主要问题之一，因为它的断裂会导致组件的失效。控制断裂条件是设计过程必不可少的一部分，因为在设计过程中的任何时候都要预测材料的损伤程度和相应的剩余寿命。

断裂能够在不同的条件下发生，这取决于结构单元的加载条件（最重要的是变形速率）、温度以及化学环境。因此，从工程角度而言，材料疲劳（大量应变循环的结果）在断裂现象中扮演着一个重要的角色（见第5章）。

一般而言，将材料的断裂分为韧性断裂和脆性断裂。根据这种区分，需要使用不同的断裂准则，这取决于所采用的方法，即采用的是力学方法还是结构方法，对于后者而言，则要依据所观察的尺度。根据力学准则，材料在发生脆性断裂之前不会发生塑性变形（见图6.1）。

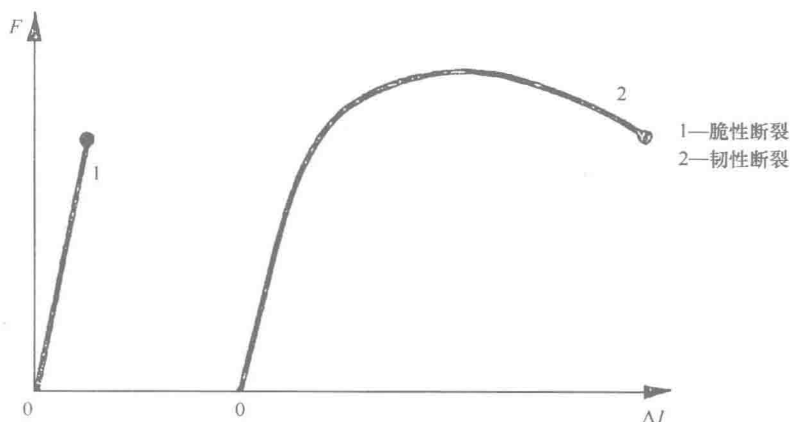
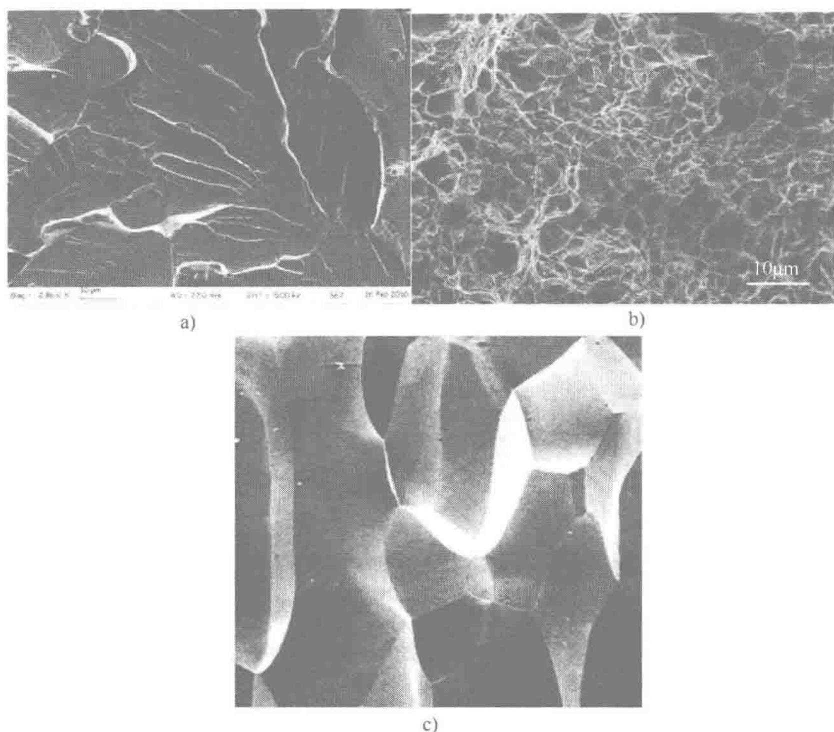


图 6.1　拉伸应力-应变曲线：脆性断裂；韧性断裂。

从微观结构的角度而言，断裂表面的照片可以使我们能够区分脆性断裂和韧性断裂。图6.2给出了韧性断裂表面和两种不同脆性断裂（晶间断裂和穿晶解理断裂）表面的典型照片。在整个这一章，我们将只讨论晶间断裂，并且规

定只有解理断裂是与材料的晶体结构密切相关的一种现象。该种类型的断裂普遍存在于体心立方晶体结构（例如，α-Fe 在低温条件下的断裂解理面为{100}）或密排六方结构（例如 Zn 的断裂解理面为{0001}）中。解理断裂现象不会出现在面心立方晶体结构中，因为其不受温度影响。



a)　b)　c)

图 6.2　晶体材料不同断裂类型的扫描电镜照片：a）XC38 钢的脆性解理断裂；b）XC38 钢的韧性断裂；c）有序 Fe-40%Al 合金的晶间脆性断裂。

从力学角度而言，最终的断裂只源于材料的持续损伤，即在载荷的作用下，材料开始形成微裂纹，其特点是裂纹先开始萌生，然后进入扩展阶段。

材料的塑性变形会出现在裂纹存在的地方。对于塑性材料来说，在裂纹的临近区域会发生局部塑性变形，结果会导致微型空腔的形成（见图 6.3）。

因而，材料的失效就会持续进行。对于一种脆性材料来说，裂纹萌生经常是最关键的阶段，一旦出现第一条裂纹，其很容易进行快速传播，最终导致材料断裂，其间几乎没有增加任何应力。如果要深入研究脆性断裂，读者应该参考专业书籍［COU 00］。

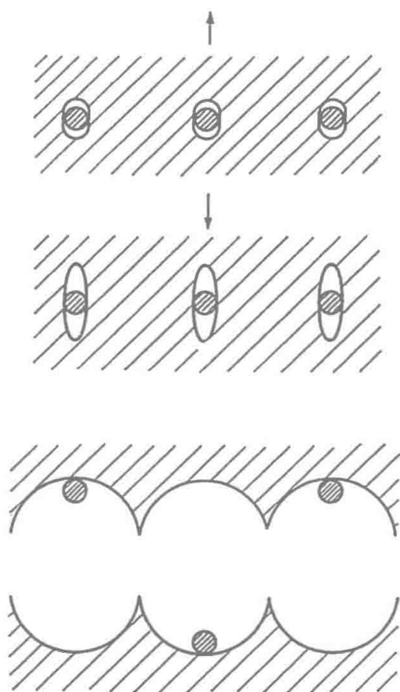


图 6.3 具有显微孔洞的韧性断裂机制[BEN 84]。画阴影线的球体代表沉淀析出相。在（垂直）拉伸应力的作用下，微裂纹在沉淀相和基体界面上形成。即使存在裂纹的情况下，塑性材料也会连续发生变形，在这些裂纹临近区域，变形就更为突出。这就导致了“显微孔洞”断裂模式的形成。

6.1.2 晶间断裂

在金属键结合的晶体中，晶界通常被认为是显微组织结构的组成部分，因而晶界的结合性能被视为与晶粒内部等同。因此，晶界似乎不会成为潜在的断裂位置。晶界的这种“固有塑性”并不会在各向异性键合的材料［有序合金（金属间化合物）、氧化物和半导体等］中得到保障。似乎直接（通过共价键或离子键）的键合几乎不可能改变缺陷周围的应力分布，因而与理想晶体相比，其对称性自然就显得无关紧要了。这会形成应力集中，从而导致裂纹的出现，最终发生晶间脆性断裂。

然而，即使在金属合金中也可以观察到一些晶间断裂现象，它们有时会导致灾难性的后果。我们需要等待表面化学分析技术的发展（尤其是俄歇电子光谱学（AES）的发展[EBE 97]）来理解这些断裂现象的真正原因，在晶间断裂过程中，在开放的晶界处总是存在偏析元素，这就好比“犯罪分子就在犯罪现场”，

Keast 和 Williams 给出了这种生动形象的表达[WIL 99]。这种“犯罪”元素（即偏析元素）经常以很小的量存在于基体上，例如，铜中含有 $20\times10^{-4}\%$ 原子浓度的铋就足以导致这种塑性几乎最好的金属材料发生晶间脆性断裂（见图6.4）。这种晶间脆性的源头就来自于晶间偏析。实际上，晶界平面上几个数量级原子浓度（要高于晶粒体积内的浓度）的偏析元素就会改变材料的宏观特性。

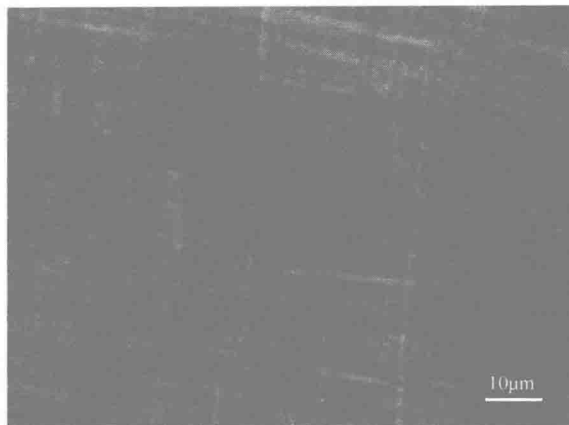


图6.4　Cu-Bi 的晶间脆性断裂。含有 $20\times10^{-4}\%$ 铋的铜双晶的晶间断裂表面。

6.2　晶间偏析

6.2.1　偏析起源

在冶金学中，“偏析”的一般概念就是指化学成分的局部变化。这种偏析现象的尺度可以从只有一个原子层大小达到几百微米，例如合金在凝固期间所发生的大量偏析就可以达到这样一个尺寸。然而，这种偏析现象主要关注的尺度是从几埃到几纳米，因而属于一种原子尺度偏析。

晶体中任何偏析的起源都是偏析物质（溶质原子）与晶体缺陷优先作用的结果。从能量的角度而言，这种相互作用的关系意味着，如果溶质原子不是以间隙原子或置换原子占据理想晶体中的原子位置，而是与晶体缺陷结合在一起，则将使系统的能量降低。因而任何晶体缺陷都可能由于具有特定能量而成为偏析位置，这些缺陷包括位错线[BLA 99, COT 53]、晶界以及有序合金中的反相畴界[CAD 03]。所形成的“溶质-空位”复合体也可以看作是点缺陷上的一种偏析。

从动力学和唯像热力学角度而言，可以发现存在两种类型的偏析。对于平衡偏析来说，当溶质原子与一种缺陷结合到一起时，系统的吉布斯自由能会降

低。这种现象的特点是动力学迟缓，受穿过理想晶体晶格内部的体积扩散所控制。还存在一种临时性的非平衡偏析，这种偏析首先要求存在“原子-空位”复合体，其次要求具有过量热空位。该种偏析现象在淬火合金中相当普遍，其动力学非常迅速，但经历时间足够长的热处理之后，可以观察到偏析消除的现象[FAU 96, FRA 96]。

6.2.2 平衡偏析热力学——现存的模型

描述晶间偏析的模型总体上可以分为基于经典热力学方法的模型和基于统计热力学方法的模型。第一类模型具有较长的历史，能够给出偏析现象的总体描述，此外，这些模型也在试图证实实验测得的偏析数据，这些测量数据大部分是从俄歇光谱分析技术获得的。基于统计热力学的模型是随着最近科学的进步应运而生的，尤其是与目前研究晶界原子结构的方法密不可分。这些模型的建立和验证都依赖于研究晶界结构现象（以基于计算机为基础）的计算技术和模拟技术的重大进步。

6.2.2.1 基于经典热力学的模型

这些模型都是以表面吸附现象的形式论为依据的，Gibbs 最先对这方面进行了研究。Gibbs 描述气相和液相分离的最初工作已经被推广至所有类型的界面。

让我们考虑一种理想的固溶体 A-B，所含溶质 B 的浓度为 C_B（摩尔分数）。这种固溶体遵循 Henry 定律，即

$$a_s = \gamma_s C_B \tag{6.1}$$

式中，a_s是元素 B 在固溶体中的活性；γ_s是活性系数。

在恒定的绝对温度 T 和恒定压力 p 下，界面处富集的溶质 B 的浓度可以用 Gibbs 方程表示为

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT}(\partial\gamma/\partial\ln C_B) \tag{6.2}$$

式中，Γ_s是界面每单位面积上溶质 B 的浓度；γ 是界面能。

这一关系表明溶质浓度 Γ_s随着温度的升高而减小。另一方面，方程（6.2）所形成的曲线在 $C_B=0$ 时的斜率表示溶质 B 在界面处偏析的倾向性。

尽管公式非常简单，但方程（6.2）只有非常有限的应用，因为在一个具有不同 C_B和 T 值系统中，获得具体的偏析测量值是极其困难的。因此，已经建立了其他几种描述晶间偏析现象的模型。

1. Langmuir-McLean 模型[MCL 75]：没有偏析原子之间的相互作用

让我们首先考虑表面吸附现象及其经典描述，这是由 Langmuir 首次提出的。我们考虑一个与气体接触的自由表面，构成气体的粒子能够吸附在自由表面。这种吸附现象的驱动力就是表面能的降低。该系统在温度 T 和气体压力 p 下处

于稳定状态（因而吸附速率等于解吸速率）。而且，我们认定每个表面位置只能吸附一个粒子，而且吸附能与表面覆盖程度无关。基于理想气体动力学理论，Langmuir 已经证明上面这些条件下的表面覆盖率 θ 可用下式进行表示，即

$$\frac{\theta}{1-\theta}=\beta p \tag{6.3}$$

其中

$$\beta=\frac{K}{\sqrt{T}}\exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$$

式中，K 是常数；ΔH_a是摩尔吸附焓；R 是气体常数。

覆盖率 θ 被定义为表面的吸附浓度与最大覆盖值（即表面所有位置都被占据时对应的值）之间的比值。

因此，我们能够很容易地发现表面覆盖程度随着气体压力的增大而增大，随着温度的升高而减小。我们也可以发现，要想发生吸附现象，要求 ΔH_a必须为负值。

通过对表面吸附和表面偏析现象的相关模型进行类推，McLean[MCL 57]已经建立了一个浓缩系统的模型，用以描述平衡界面偏析。我们可以考虑一种稀薄固溶体 A-B，其中溶质 B（在第一种方法中以置换原子的形式存在）在固溶体中的体积原子浓度为 C_B。我们还将溶质在晶界处的饱和浓度限定于一个单原子层值，即对应于晶界平面完全被原子 B 填充的情况。在温度 T 的平衡状态下，溶质的晶间浓度 C_J的表达式为

$$\frac{C_J}{1-C_J}=\frac{C_B}{1-C_B}\exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \tag{6.4}$$

式中，E_S是偏析能（单位为 eV/at）；k_B是玻尔兹曼常数。

如前所述，E_S值必须为负值才能保证溶质 B 的偏析状态与系统的平衡状态保持一致。我们也会再一次注意到，晶间浓度随着温度的升高而减小。

2. 多层偏析：Seah 和 Hondros 模型[SEA 73]

McLean 模型认定溶质在晶界处的饱和浓度等于一个单原子层。这种假设对置换固溶体的情况是合理的，因为置换固溶体中的溶质原子占据了晶界平面晶格格点的位置。然而，间隙原子也会发生偏析现象，另一方面，许多实验观察到的现象表明偏析原子的厚度要比一个单原子层大得多（见图 6.5）。这些实验结果就成为 Seah 和 Hondros[SEA 73]工作的基础，他们考虑了多层偏析的可能性。

与 McLean 描述的偏析模型相比，Seah 和 Hondros 的模型表明，当溶质在晶界处的浓度值为 C_J^0时，晶界即达到了饱和浓度，C_J^0值不同于有单位的量，而是用溶质 B 所占据的晶间格点的百分比来表示，即

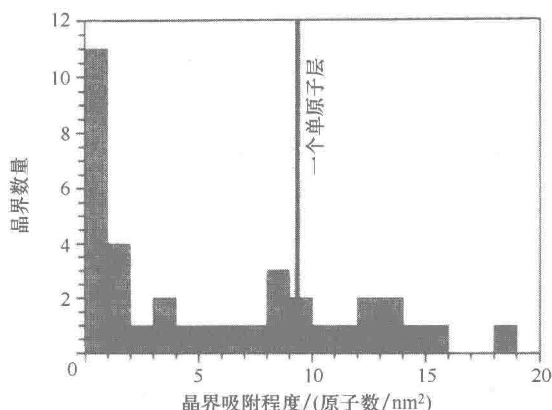


图 6.5　铋在铜中的晶间浓度柱状图。可以看出晶间偏析的严重不均匀性，许多晶界的浓度超过了一个单原子层水平（采用 TEM-EDX 测得[KEA 99]）。

$$C_J^0 = \frac{n_B^J}{n_B^J + n_A^J} \tag{6.5}$$

于是覆盖率被定义为

$$\theta_{BJ} = \frac{C_J}{C_J^0} \tag{6.6}$$

则偏析方程可以表示为

$$\frac{\theta_J}{1-\theta_J} = \frac{C_B}{1-C_B}\exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \tag{6.7}$$

后来，该模型的提出者考虑到偏析现象会受到固溶体中溶解的元素的限制，因而他们引进了一个偏析特征值。该偏析特征值即为元素 B 在固溶体中的体积浓度 C_B的溶解极限值。于是方程（6.7）变成

$$\frac{C_J}{C_J^0 - C_J} = \frac{C_B}{C_S}\exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \tag{6.8}$$

最终，为求解饱和浓度为 C_J^0的晶界的弱富集浓度值，可以将方程（6.8）写作

$$\frac{C_J}{C_J^0 C_B} = \frac{1}{C_S}\exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \tag{6.9}$$

我们可以定义一个系数：

$$\beta = \frac{C_J}{C_J^0 C_V}\ \frac{C_J}{C_J^0 C_B} \tag{6.10}$$

该系数称为晶界富集系数。许多研究已经表明 E_S的值通常很小，各系统间的差异不是很大。值得注意的是，在恒定温度下，晶界富集系数与偏析元素在基体

中的临界溶解度成反比例，即

$$\beta=\frac{K}{C_S}=\frac{K}{C_V} \tag{6.11}$$

这种简单的关系已经找到了相当令人满意的实验证据。图 6.6 表明，对于许多晶间偏析可以进行测量的二元体系来说，晶界富集系数 β 是溶解度极限的函数。可以注意到，测量值与由方程（6.11）所获得的预测值相差得并不大，实际上位于一个较大的区域内，对应的 K 值范围为 1.8 ~ 10.8[PRI 06]。

图 6.6　不同二元体系的晶界富集系数 β 关于溶解度极限（C_S 或 X_I^*）的函数。对于一个 M—S 体系，M 对应于基体，S 对应于溶质[SEA 73]。

3. 晶间偏析 Fowler-Guttmann 模型：承认偏析原子之间的相互作用

McLean 对于偏析现象的描述并没有考虑原子之间的相互作用，实际上，可以将偏析能看作是与已存的偏析程度无关，因而不受偏析原子周围的原子环境影响。在许多情况下，该模型是不完善的。很容易想到到达一个晶界的第 n 个原子的 E_S 值会受前一个原子的能量影响而发生改变（升高或降低），因为它的原子环境发生了改变。Fowler 已经对这种行为进行了描述[FOW 39, GUT 75a]。于是在该种情况下可以获得如下方程，即

$$\frac{C_J}{C_J^0-C_J}=\frac{C_B}{C_S-C_B}\exp\left(\frac{E_{S0}-z\omega\dfrac{C_J}{C_J^0}}{RT}\right) \tag{6.12}$$

与 McLean 方程（6.4）相比，方程（6.12）引进了偏析能修正系数 $z\omega$，其中 z 是偏析原子的配位数，ω 是原子结合能。参数 ω 表征了溶质原子之间的相互

作用，当 ω 为负值时，表明溶质原子之间的相互作用力为引力，因而偏析得到加强。反之，ω 为正值会导致晶间偏析程度的弱化。

4. 共偏析

前面提到的模型只涉及简单的情况，即只有一种类型的溶质原子可能在界面处偏析。在工业应用的合金中，发现几种物质在缺陷处形成偏析的情况是相当普遍的。

Guttmann 和 McLean[GUT 79]已经对这些现象进行了彻底而全面的讨论。他们的工作涉及正或负共偏析现象（源于不同溶质原子之间的相互作用）以及晶格格点位置的竞争现象。他们考虑了一些多元素体系。这些方法可以被推广至置换原子或间隙原子的偏析情况，也可以推广至可能存在溶质原子相互作用的情况。最后，偏析可以通过一般公式描述为

$$\Delta G_{\mathrm{I}} = \Delta G_{\mathrm{I}}^{0} + \sum Q_{\mathrm{I}} L_{\mathrm{I}}^{\Phi} \tag{6.13}$$

$$\frac{L_{\mathrm{I}}^{\Phi}}{L_{\mathrm{M}}^{\Phi}} = C_{\mathrm{I}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{I}}}{RT}\right) \tag{6.14}$$

式中，L_{I}^{Φ} 和 L_{M}^{Φ} 取决于所考虑的情况。

我们可以注意到，对于二元体系的简化情况来说，McLean 和 Fowler 方程可以从方程（6.13）和方程（6.14）推导出来。

在工业合金中，存在许多复杂的偏析现象。正共偏析可以定义为由于元素 B 的存在而使偏析元素 C 在晶间的浓度增加。已经在含有镍和铁的钨合金中观察到了这种现象。这些元素的晶间含量由于磷的存在而增加[GUT 75b]。对于含有偏析元素硼的 Ni_3Al 合金中的镍来说，也能够看到同样的现象[BAK 90, CHO 85]。然而，在 Fe-Si-P 体系中可以看到负共偏析现象（硅的含量由于偏析元素磷的存在而减少[LEJ 95]），另外在 Fe-Al-B 合金中也观察到了同样的现象（铝的含量在富硼的缺陷处减少了[CAD 00]）。最后，晶格格点竞争现象也经常被观察到。例如，在纯铁中，碳可能会与磷或硫竞争[GUT 75b]。在钨中，竞争对象涉及硼原子和氧原子[KRA94, KRA97]。在金属间化合物 Ni_3Al 中，硼和氢之间的竞争大概可以用来解释硼对该种脆性材料的断裂模式的有益影响[GEO 96]。

6.2.2.2 基于统计热力学的模型

这类模型是随着最近几十年科学计算能力的提高而发展起来的[SUT 95]。晶体被看作是具有一定化学势和确定化学性质的原子集团。在偏析计算时，所考虑的原子位置就是初始建立的晶间结构的位置。并且认为所有的原子位置都被占据了。

我们寻找对应全局能量最小化的平衡系统。能量的确定方法就是将相互作用的势能赋予系统中的部分原子，对于一个二元 A-B 系统而言，通常要考虑原子对之间的相互作用势能为 ε_{AA}、ε_{BB} 和 ε_{AB}。然后，通过使用不同的方法（如静

力学方法或分子动力学方法）进行计算，以使系统的能量最小化。这种能量最小化就会在给定温度和给定压力下允许晶间区域的格点位置被占据。然后我们就可以获得溶质原子 B 偏析的图像。这种方法的优势在于能够获得与原子格点位置相关的偏析能，而不是平均值，如同基于经典热力学方法的计算。

6.2.3　晶间平衡偏析的一般特征

平衡偏析具有下面几个共性特征：

1）偏析程度非常小，不会超过几个原子层。

2）偏析现象发生在偏析元素处于固态时的溶解度范围内。偏析的倾向性可以用系数 β 来表征，其与偏析元素在晶格内的溶解度极限成反比例。

3）偏析程度（即溶质的晶间浓度）随着体积溶质浓度的增加而增加，随着温度的升高而减小。

6.2.4　非平衡偏析

非平衡偏析[FAU 96, WES 63]可能源于溶质原子与热空位之间的相互作用，这些空位通常在材料硬化之后处于过剩的状态。在硬化和/或后续的退火期间，空位向吸收源（如晶界）迁移，它们会在此处消失。通过形成复合体，它们拖动溶质原子与它们一起运动，在晶间区域进行累积。如果加热条件允许，这种非平衡晶间富集溶质原子有消失的倾向。于是会形成逆向溶质原子流（即去偏析过程），富集元素会从晶间界面向晶粒体积内部格点位置扩散。而且，非平衡偏析可以达到大约 1μm 的厚度，其动力学经常是极快的。

6.2.5　晶间偏析的不均匀性——晶界结构的影响

从原子尺度而言，晶界接受溶质原子的能力强烈依赖于晶界结构（见第 1 章）。因而，我们期望晶界处溶质原子的饱和程度因为晶界的不同而发生变化。

通过实验研究这种现象是极其困难的，因为这些研究需要许多具有不同晶体学结构且晶体学结构能够得到很好控制的晶界。使用取向差便于控制的双晶结构是获取这类信息的唯一手段。另一方面，这种研究实际上只局限于脆性偏析，到目前为止，最常使用的分析方法就是俄歇电子光谱分析，可以在一个超高真空的环境下，在开放的晶间表面进行操作。目前，由于许多实验存在困难，科学计算技术的发展和计算机功能的日益强大就会使获取这类相关信息变得更容易。

图 6.7 和图 6.8 给出了偏析分布各向异性关于晶界类型的函数曲线。图 6.7 给出了 Fe-3.5% Si 合金中的磷、碳和硫关于 <100> 轴的倾斜晶界偏析焓的计算结果[HOF 96]。高度重合晶界（$\Sigma=5$、$\theta=37°$ 和 $\Sigma=9$、$\theta=53°$）的存在表明其偏

析焓值要比临位晶界低得多。我们也可以注意到这种偏析倾向性很好地遵循了相似晶界的界面能的测量结果。实际上，晶界界面能越高，溶质原子在该界面的偏析倾向性就越大。

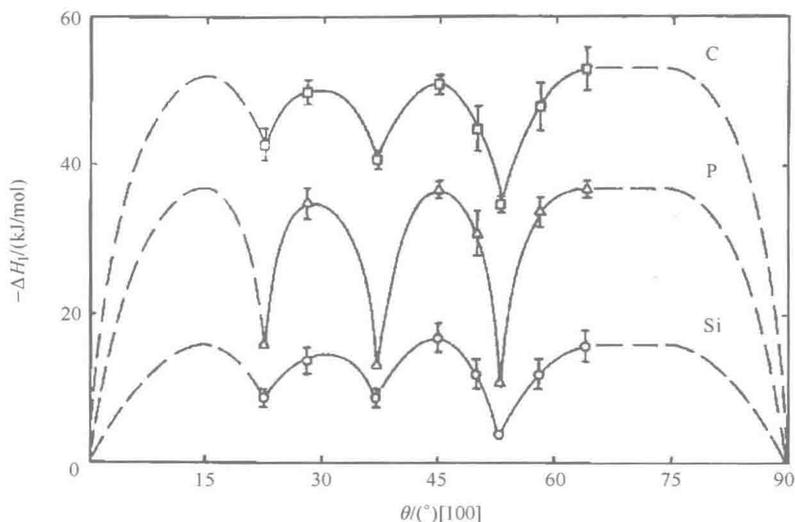


图 6.7　在 Fe-3.5%Si 双晶中晶界取向差对晶间偏析焓（ΔH_I，I = P，S，C）的影响（以磷、硫和碳为例）。双晶具有取向，并具有 <100> 轴对称倾斜晶界。晶间浓度是采用 AES 在超高真空环境下，在开放的晶间表面上测得的[HOF 96]。

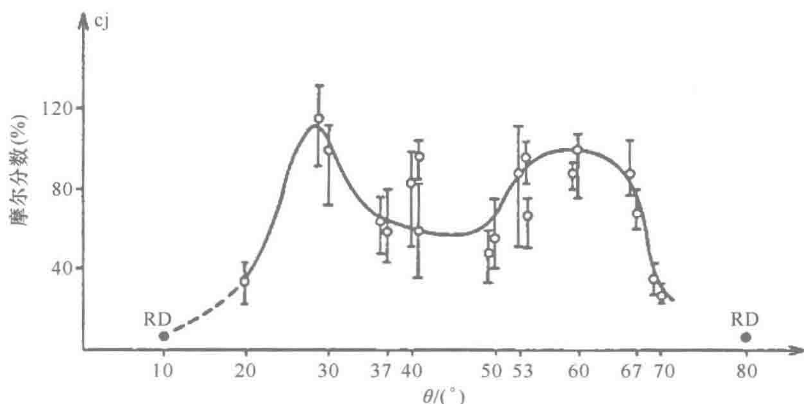


图 6.8　铋在铜双晶中的晶间偏析。铜双晶具有 <100> 轴对称倾斜晶界。晶间浓度是采用 AES 在超高真空环境下，在开放的晶间表面上测得的[FRA 85]。

图 6.8 总结了铋在具有一系列 <100> 轴对称倾斜晶界的取向铜双晶中的晶间浓度测量结果[FRA 85]。从该图中可以看到，对于小角度晶界（小于 20°）来说，存在明显的取向效应，而对于大角度晶界来说，所测得的晶间浓度也表现

出了巨大的差异。与前面的结果一样，高重合度晶界（$\Sigma=5$、$\theta=37°$）比临位晶界表现出了更低的偏析程度。

6.3　偏析与晶间断裂

6.3.1　晶间脆化机制

在应力作用下，材料会发生两种竞争行为。滑移会导致塑性变形。然而，如果滑移过程受到了阻碍，局部应力会超过材料的结合强度，从而导致断裂。结构缺陷就成为塑性变形过程的障碍，也是应力集中的源头。

因为晶界不能保证两个相邻单晶之间滑移系的连续性（除非在一种例外的情况），所以它自然就成为滑移的障碍。因而，即使在基体中的材料塑性被激活了，位错运动在接近晶界处仍然会受到阻碍，从而在晶界处发生塞积。在位错塞积的最前端，应力 τ 是非常高的，能够很容易达到裂纹萌生所必需的应力值。

如果裂纹在晶界平面上萌生，则断裂模式与单晶解理断裂模式类似。于是决定断裂模式的参数就是晶间结合强度。偏析会改变晶间结合强度，但有时会引起一种灾难性的变化，即能够产生晶间脆性。

偏析对断裂的影响取决于力学载荷条件，尤其取决于变形温度和变形速率。我们可以区别两种主要情况。在缓慢速率下断裂期间和/或在高温下断裂期间，界面的局部化学成分可能会发生变化，以便确保系统的平衡（见第 5 章）。低温条件下的快速断裂不会改变晶界的化学成分，稍后将讨论这种情况。

人们已经提出了几种模型来描述偏析溶质原子对晶间结合强度的影响。

6.3.1.1　能量模型：脆性断裂的理想情况

该种方法与理想晶体中解理断裂的研究思路相似。它忽略了断裂期间存在的任何塑性变形功。因而简单估算出产生一个单位面积晶间裂纹所必需的能量等于产生两个新自由表面的能量（单面能量为 γ_S）减去晶界消失所需的能量（γ_J），即

$$\gamma = 2\gamma_S - \gamma_J \tag{6.15}$$

由于晶界能总是高于理想晶体的能量，方程（6.15）似乎表明晶间断裂所需要的能量总是低于穿晶解理断裂所需要的能量。实际上，如果在大多数情况下所观察到的断裂都是穿晶断裂，则是因为在断裂期间塑性变形的作用相当大的缘故。不幸的是，这种塑性变形是很难计算的。这就限制了这种简单模型的实际应用。但是，这种方法已经成为首次根据偏析物质使晶体脆化的能力而对其进行分类尝试的切入点。

任何偏析的驱动力都是界面能 γ_I（对于表面来说，$I=S$，对于晶界来说，$I=J$）的降低。此外，我们很容易得出 γ_I 是界面溶质浓度的递减函数的结论。因

此，使晶界脆化的溶质原子在自由表面的偏析倾向性要高于在晶界处的偏析倾向性。反之，使晶界强化的溶质原子在晶界处的偏析能力要高于自由表面。这种方法已经得到了很好的实验验证，在 Ni_3Al 中的硫（使晶界脆化）和硼（使晶界强化）就是很典型的例子[LIU 85]。

6.3.1.2 热力学模型：原子键断裂

该模型是由 Seah 和 Rice 提出的[SEA 80]，它考虑了快速低温断裂的情况，而且在断裂期间没有任何偏析元素的分布。我们认为一个界面的结合强度完全来自于最近邻的原子面之间的相互作用。此外，单个原子面原子之间相互作用的能量就接近于纯元素的升华能。于是我们假定使晶体断裂所必需的能量就等于一定数量的原子键相互分离所需的能量，而且忽略断裂过程所伴随的任何塑性功。

在一个纯净的材料 A 中，单位溶散功（每单位面积）可以表示如下：

$$W_0 = -\frac{Z_J \varepsilon_{AA}}{a_A^2} \tag{6.16}$$

式中，Z_J是断裂期间损失的原子键数量；ε_{AA}是两个原子 A 之间的键合能；a_A是断裂平面上被原子 A 所占据的表面。

此外，如果所考虑的体系还包含偏析原子 B，则应该考虑三种相互作用的能量。它们对应三种类型的键合能，即 ε_{AA}、ε_{BB}和 ε_{AB}。前两种键合能可以从相应的纯晶体中测量的升华能 H^{sub}推导出来，即

$$H_M^{sub} = -\frac{ZN\varepsilon_{AA}}{2} \tag{6.17}$$

式中，Z 是晶体的配位数；N 是 Avogadro 常数；下标 M 代表相关元素（对于一个二元系统来说，M 代表 A 或 B）。

然后，从溶质 B 的晶间浓度 C_J推断出界面上存在的几种类型原子键的概率，并将其看作是一种理想固溶体，则晶界溶散功可以写作

$$w = w_0 - \frac{Z_J}{Z} C_J \left[\frac{H_A^{sub}}{a_A^2} - \frac{H_B^{sub}}{a_B^2} \right] \tag{6.18}$$

方程（6.18）表示溶质原子使晶界脆化的能力，即如果 $w < w_0$，则发生脆化，而且 $w < w_0$也可以转化为

$$\frac{H_A^{sub}}{a_A^2} > \frac{H_B^{sub}}{a_B^2} \tag{6.19}$$

图 6.9[SAI 02]给出了几种元素根据 Seah 模型进行的分类。对于铁或镍晶格而言，该图强调了元素（例如锡、磷和硫）的脆化效应。该图也证实了硼和碳的强化效应。

6.3.1.3 原子模型：界面电荷的弱化

该理论是伴随着科学计算技术的发展于20 世纪 80 年代出现的。在量子物理

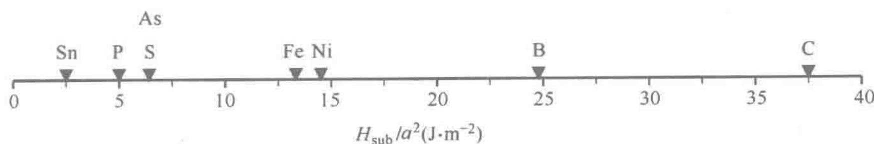


图 6.9 几种元素根据 Seah 模型进行的分类。对于一个给定的基体（此处是指 Fe 或 Ni）来说，位于该图左侧的元素使合金脆化，而位于右侧的元素则使合金强化。

学中原子团计算的基础上，Messmer 和 Briant[MES 82]已经证明，基体离子中的电子轨道的形式会因偏析和脆化原子的存在而发生改变。实际上，这些原子会吸引相邻原子的电荷，从而会削弱金属键。

对于非脆化偏析物质来说，则观察不到这类现象。这些第一性原理计算结果在图 6.10 中给出。在存在碳或硼的情况下，我们可以看到存在的电子轨道含

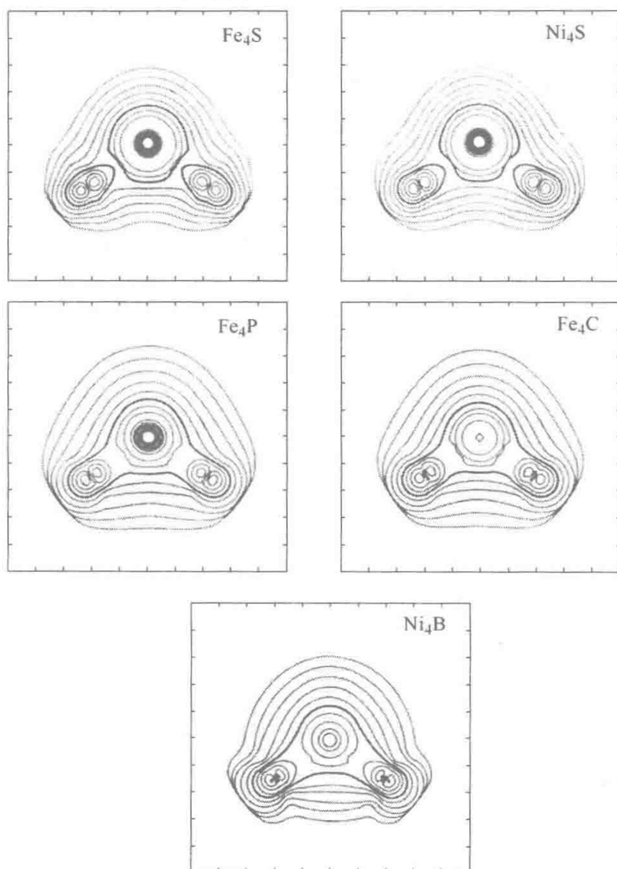


图 6.10 电荷在一个杂质原子周围的分布．通过原子团力学进行的计算[MES 82]。中心的离子代表杂质，在每个图底部的两个离子代表基体。

有溶质原子和晶格原子，然而在硫存在的情况下，这些轨道发生了很好的分离。值得注意的是，硫是铁和镍中的脆化元素，然而铁中的碳和镍中的硼不会导致脆化。

在进行第一性原理计算时，必须将计算时所需要的体积限制于一个基本晶胞。这后来在其他体系中用更强有力的计算方式得到了证实，如锑在铁中的偏析[MES 84]和硼在 Ni_3Al 晶界处的强化效应[WAN 98]。而且，一些实验结果证实了这些假设，尤其是最近的一些实验观察结果，是通过透射电镜与界面电荷分布的 ELNES 化学分析相结合而得到的。图 6.11 给出了纯 Ni_3Al 或掺杂硼 Ni_3Al 的晶界的 ELNES 研究结果[MUL 96]。镍中富硼晶界处的光谱图与晶体体积内部的光谱图相似。然而，无掺杂 Ni_3Al 的光谱图中则出现了一个新的强峰值。所观察到的实验现象被解释为界面电荷分布的改变，这是硼能够强化合金的原因。

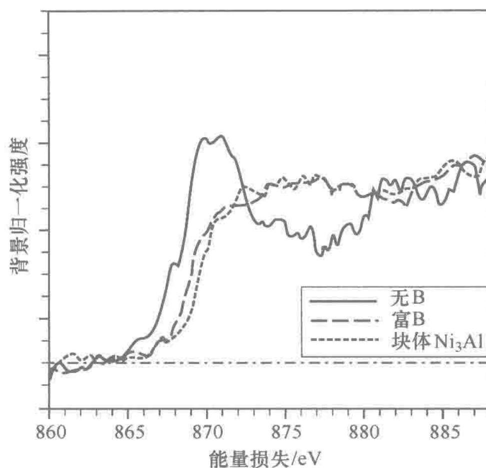


图 6.11　纯 Ni_3Al 或掺杂硼的 Ni_3Al（0.05%）的晶界处能量损失光谱（Ni-L_2）TEM-ELNES 分析[MUL 96]。

6.3.2　从脆化偏析到强化偏析

在本节，将讨论晶间偏析的几个普通例子，它们对一些合金的断裂行为会产生重要的影响。

6.3.2.1　脆化偏析

晶间脆化现象是首次在黑色金属材料中发现的。这种材料是一种结构钢[BIS 98]，含有 0.45% 的碳，杂质含量比较低，主要是含有 0.005% 的磷。淬火之后，该结构钢遭受回火热处理，即在 600℃ 保温 30min，然后进行快速冷却，或者在 500℃ 保温两周，然后进行缓慢冷却。在拉伸试验后，观察钢的断裂表面

（见图6.12a、b），可以发现，经600℃热处理的试样，表现出了韧性断裂，但令人惊讶的是，经500℃热处理的试样，表现出了晶间脆性断裂。材料的这种行为在其使用过程中会表现出明显的差异，一个由脆性合金制成的零件会存在断裂的风险，而之前不会有任何征兆，而这种断裂发生时的应力水平要比处于非脆性状态的同种材料低得多。

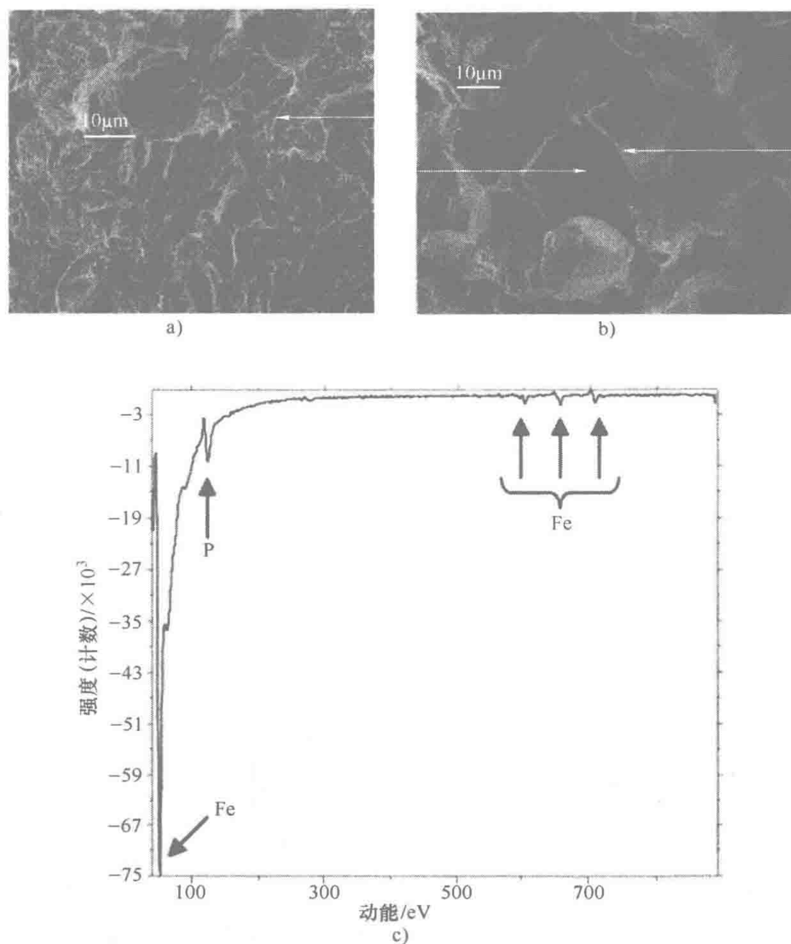


图6.12　钢XC45的冷脆[BIS 98]：a）遭受600℃回火和快速冷却的钢的韧性断裂；b）遭受500℃回火的同种钢的脆性断裂；c）在脆性断裂表面获得的AES光谱图，表明磷偏析的存在。

如果采用俄歇电子光谱技术（AES）分析脆性断裂表面（见图6.12c），则可以识别这类断裂现象的起因。从光谱图中我们可以发现，在断口表面存在大量的磷，这是一种能够使钢发生严重脆化的杂质。经过大约500℃的热处理之后，磷在晶间偏析更为严重，它可能是在热处理期间发生的，或者在该温度范

围内缓慢冷却期间也可能发生。结构钢的这种“冷脆”问题是与磷偏析密切相关的，而这种“冷脆”问题只有在钢中添加钼才能解决。钼元素能够显著降低磷在晶界处的偏析倾向性。

硫是钢中另一种为大家所熟知的杂质，它在钢中具有强烈的偏析倾向性。该元素能够扮演几个角色。以 FeS 的形式，形成低熔点共晶体（熔点小于1000℃），它会引起钢的热脆。硫在晶界处偏析，会引起晶间结合强度的降低，导致塑性-脆性转变温度升高。

目前，硫含量是衡量钢质量的主要判据之一，但是在建立这一判据之前，发生了许多工业事故。

许多自由轮的断裂就是最为令人震惊的工业事故之一。在第二次世界大战期间，美国造船厂以打破世界纪录的速度制造了2700多艘货船，用来将军用物资运输到东部前线。由于制造得非常紧急，冶金控制不充分，再加之北大西洋的寒冷水域中船舶的运行条件非常苛刻，结果导致了灾难性事故。用来制造船舶的钢含硫量太高，尤其在钢板焊接过程中，硫发生了严重偏析。这就导致了脆性断裂，结果造成了8艘船失事的巨大损失，船舶在海中断裂为两部分（见图6.13），同时也造成了许多其他事故。

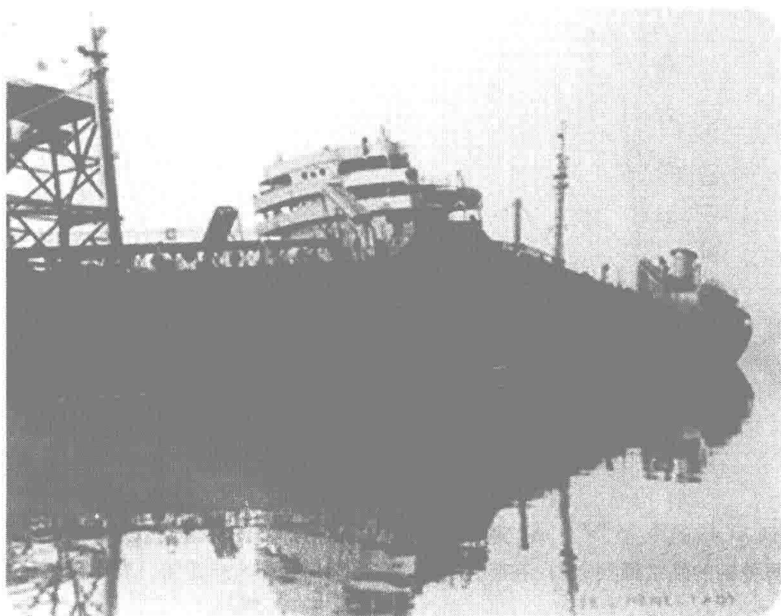


图6.13　自由轮，第二次世界大战期间建造的美国货船。几艘类似的船严重地断成两部分，因为在船舶运行条件下钢中的硫含量太高所致。

如果对钢晶间脆性的首次研究是由 Bessemer 在 1886 年[BES 86]开始提出的（在参考文献［HNO 74］有提及），晶间偏析现象可能是 20 世纪 40 年代的事故的唯一原因[VOC 47]。在这一期间，对于许多其他系统的研究，包括对“模型”系统的研究，都给我们带来了非常有用的知识。对于塑性极高的金属材料（例如金或铜），当其内部含有少量（0.002%）的铋时，就会表现出脆性，这已经引起了研究者们的关注。

Cu-Bi 体系可能是研究最为广泛的，目前已经有 50 多部科学出版物介绍相关内容[RUH 99]。从第一次力学表征开始[HON74, VOC47]，到采用 AES 对偏析进行定量测量，我们获得了大量关于晶间偏析的信息。由于制造取向差可控的双晶相对容易[FRA 85]，因而还针对这一体系实现了晶界结构对偏析影响的测量[KEA 99]。

另外，在铋存在的条件下，晶界平面会发生小面化，从而改变了铜的晶界结构，这已经得到了证实（见图 6.14 和图 1.18）。最终，同样对于这一体系，已经能够实现原子尺度结构实验观察与计算的对比研究，并且能够识别铋在倾斜晶界（<100>37°，Σ=5）上的位置（见图 6.15）[RUH 99]。

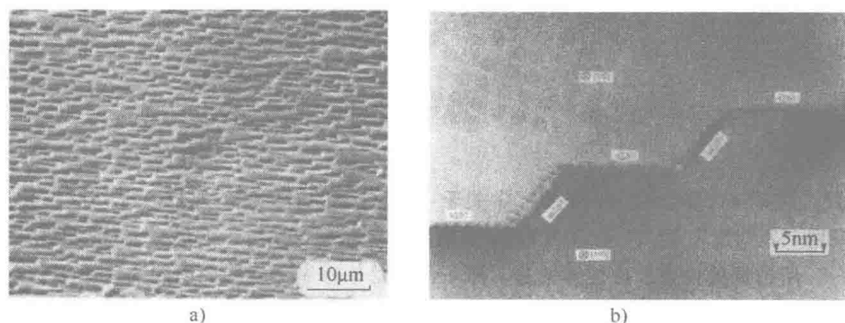


图 6.14　Cu-Bi 体系中的晶界小面化：a）采用 SEM 对晶间断裂表面的“宏观”观察；b）高分辨率透射电镜观察[ALB 99]。

如果有许多杂质在晶界处偏析，它们会对材料的宏观行为产生不同的影响。很显然，脆化影响是最应该引起人们关注的，也是最危险的，因而也是众所周知的。然而，在许多体系中，偏析并不会引起任何脆性，如 Cu-Sn 和 Ni-Sn 等体系就是很好的例子。在一些具体结构很少见的例子中，偏析元素的存在的确会强化晶界，最值得一提的例子就是有序合金（NiAl 和 FeAl）中的溶质元素硼和氧化铝中的溶质元素钇。

6.3.2.2　强化偏析

强化晶间偏析会发生在难溶金属材料中，这些难熔金属材料本身就被认为是脆性的。实际上，钼、钽和钨在室温下就表现出晶间脆性断裂。更确切地说，这些体心立方金属材料具有极高的塑性-脆性转变温度，对于钼而言，大约为

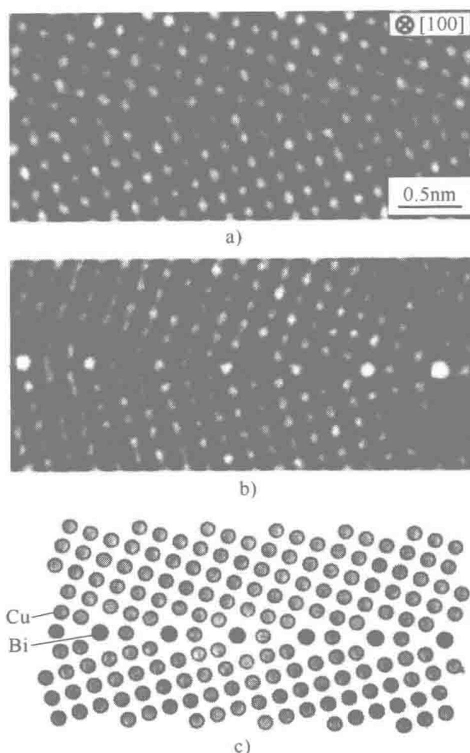


图 6.15　纯铜 a）和掺杂铋的铜 b）中关于 <100> 轴的对称倾斜晶界（$\theta=37°$，$\Sigma=5$）。采用"Z 衬度"模式借助 HRTEM 观察所得。图 6.15b 所示的最亮点就是偏析铋所占据的位置。应注意的是，原子计算是依据最大能量来识别这些原子在纯晶界中的位置。图 c 为图 b 的示意图。

300℃，对于钨而言，大约为 500℃，具体值取决于材料的纯度。这些现象的物理原因仍然存在争议，虽然普遍认为这是源于这些难熔合金的固有脆性，但有几个研究者则坚持认为是由于氧元素的偏析而导致了不利影响。这些难熔金属是极难提纯的，它们具有很强的吸氧能力，因而采用实验来证实这些假设是不可能的。然而，从头算模拟[KRA 94, KRA 97]表明，如果氧的存在削弱了晶界内的原子键，硼或碳的存在则会强化它们。因此，利用"选择性"偏析现象来避免这些材料的脆性行为是可能的。

铝元素含量和过渡族金属元素含量较高的金属间化合物合金（如 Ni_3Al、NiAl、FeAl 和 TiAl）具有一些非常有使用价值的性能。高铝含量使这些金属间化合物具有低密度。由于它们具有有序结构，因而具有高弹性模量。这种两种性质导致这些金属间化合物具有高比刚度（对于 FeAl 和 TiAl 来说，相应的值为 150MPa/g · cm^{-3}）。另外，高铝浓度会保证它们具有优良的抗氧化性，对于

FeAl 而言，可以与氧化铝相媲美。所有这些性能都使这些金属间化合物成为下一代航空用金属材料，而且在低温或室温下的一些应用场合可以取代不锈钢。然而，这些材料存在的主要问题就是它们的晶间脆性。为了理解这种脆性的起因，已经进行了许多研究工作，最值得一提的就是针对 Ni_3Al 进行的研究，但研究结果并没有使这些研究者得出是偏析产生了有害影响的结论，因为在晶间断裂表面没有观察到杂质元素的存在。似乎可以肯定地说，这些金属间化合物的晶界本身就是很脆的，这可能是由于这些材料具有有序结构，因而导致原子之间的键合表现出了部分共价键的方向特性。

在金属间化合物中添加少量的硼，就会对其断裂模式产生有益的影响，这种现象是在 Ni_3Al 中首次发现的[AOK 79]，然后在 FeAl 和其他一些合金中也陆续被发现了，这一发现已经为这些合金的研究开辟了一个新阶段。对于 FeAl 而言，已经证实硼在所有晶体缺陷处都表现出了非常强烈的偏析倾向性，尤其是硼和热空位之间的强烈相互作用，会导致非常高效的非平衡偏析，同时伴有平衡偏析[FRA 98]。硼在晶界处的饱和浓度是极低的，大约不会超过单层原子的10%。Lejcek 等人用晶界原子结构的有序性解释了这一现象，这种有序性限制了它们接受溶质原子的能力[LEJ 03]。

关于硼对晶界起到强化作用的物理原因，借助于从头算法等科学计算方法，已经找到了令人信服的解释。在硼存在的条件下，有序基体的原子之间会形成共用轨道，从而改变了电荷的分布。这可以导致界面结合强度的提高[CHE 90, WAN 98]。然而，对于 Ni_3Al 而言，其对晶间氢脆也是很敏感的，一些研究者提出了截然不同的机制，即竞争偏析[GEO 96]。硼会阻止氢在晶界处偏析，将会消除晶间脆性，使金属间化合物返回到本身所固有的较高的界面结合强度。这种假设还需要得到证实。

6.4 液态金属诱发的晶间断裂

6.4.1 与液态金属接触发生的现象

在固态金属与液态金属接触过程中，主要发生三种现象，即溶解、氧化和脆化。

1）如果液态金属处于不饱和状态，固态金属的整个表面就会发生溶解。只要液态金属的化学成分没有达到试验温度下的平衡相图的液相线，溶解就会不断进行。因而就可以获得固态金属与液态金属平面界面的热力学平衡。

2）当液态金属中氧的溶解度不容忽视，以及固态金属氧化物形成所需的吉布斯自由能比液态金属氧化物的吉布斯自由能负得很大时，系统就会发生氧化

现象。在该种情况下，就可以获得一个氧化膜，如果其增长速度比较缓慢，它就成为一个阻碍液态金属作用的有效屏障。

3）脆化是一种局部现象，源于液态金属的晶间或晶内渗透，一般没有氧化膜的存在。在该种情况下，就存在裂纹萌生和扩展的风险。

上面描述的三种情况能够发生在大约350℃下的Fe-Pb的模型体系中，其代表了一个有趣的工业化系统，即T91钢-共晶PbBi[MAR 08]。随着氧的局部压力的降低，系统就会从氧化转向溶解，就会在发生局部剧烈塑性变形的区域存在穿晶开裂的风险，如果变形确实存在的话，就会在氧化物内诱发缺陷[VOC 07]。这就是腐蚀与变形相互作用的经典例子，在相关文献中借助吸附诱发的传播模型给予了特别解释[LYN 88]。

然而，损伤与晶间开裂的情况在各种固态金属-液态金属体系中更为普遍。事实上，由于界面上表面张力的平衡会形成晶间沟槽，因而在平面界面水平上发生的热力学平衡只有在固液界面与出现的晶界交汇时才能得以保证。晶间沟槽就是液态金属晶间渗透的优先位置，这种现象就是液态金属导致脆化的基础。

6.4.2 液态金属脆化

液态金属脆化（LME）是由于液态金属与外力或残余应力同时作用而发生的裂纹萌生与扩展的现象。采用CT类型试样（紧凑拉伸试样）在断裂机制的框架内对该现象进行了量化分析，结果表明裂纹扩展临界应力强度因子$K_{I,FML}$的值很低，而且同时又具有极高的扩展速率[GLI 99]。该曲线的形状以及曲线平台上对应的大约几十mm/s的绝对速率就会使一个萌生裂纹导致任何构件的毁坏（见图6.16）。在相关文献中已经提出了几种考虑了裂纹的这种快速扩展的机制[GLI 11,JOS 99a]。争论仍然是非常激烈的，为了更好地理解液态金属脆化（LME）中的基本现象，简化实验似乎是非常必要的，以便于更好地研究液态金属诱发脆化（LMIE）现象和晶间渗透现象。

液态金属诱发脆化（LMIE）是一种连续现象，在此期间，液态金属首先渗入固体材料的晶界，然后液态金属一旦凝固，就会由于较低温度下的晶间结合强度下降而诱发晶间脆性。这种界面结合强度下降的机制与晶间偏析脆性涉及的机制相同，下面将重点分析没有外应力作用的晶间渗透（IGP）。

6.4.3 晶间渗透

前面已经提及了在晶界出现时晶间沟槽的形成机制。它们的形状随着固态金属-液态金属体系的不同而发生变化，从500℃时Cu-Bi的例子和700℃时Ni-Bi的例子就可以看出这种区别（见图6.17）。这两个温度对应一个完全相同的同系温度，即都为0.56T_F（T_F为固态金属的绝对熔点温度）。

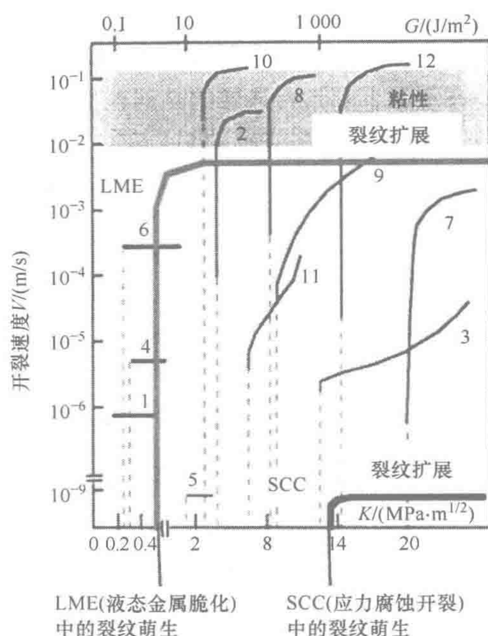


图 6.16　裂纹扩展速率作为液态金属脆化和应力腐蚀条件下的应力强度因子的函数曲线

（该曲线来自 Glicman 的研究成果）[GLI 11]。

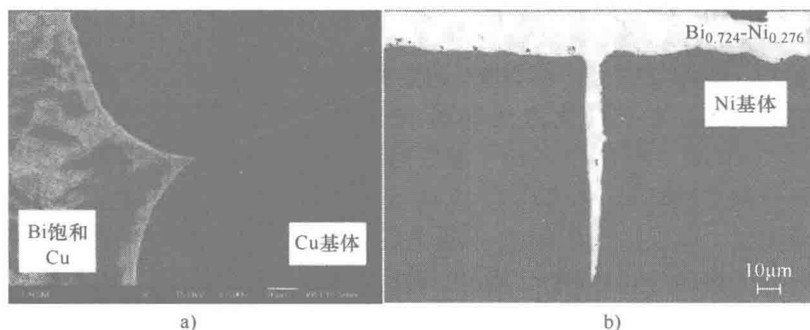


图6.17　固-液界面的形貌：a）500℃时 Cu-Bi 系统中在显露的晶界处直接形成的典型晶间沟槽；b）700℃时 Ni-Bi 体系中形成的一个微米厚度的晶间沟槽。

表征晶间沟槽的两面角是通过固-液界面能量之间的平衡以及显露的晶界来求得的。它随着温度的升高而减小，这就使我们能够从实验上定义三个晶间渗透区域，即来自固态金属的晶间扩散、在润湿转变温度 T_M 以下的液态金属晶间扩散和润湿转变温度 T_M 之上的晶间润湿（见图 6.18）。值得注意的是，确定 T_M 的这种方法需要采用扫描电子显微镜（SEM）进行微观结构观察。因而有必要

在纳米尺度上进行分析，以便描述晶间沟槽前沿液态金属的晶间渗透。因此我们将用两种模型体系解释几种可能的情况，这两种模型体系就是 Cu-Bi 体系和 Ni-Bi 体系。两种系统在室温下都具有强烈的晶间脆性，因而可以在光谱仪上原位断裂后，采用俄歇电子光谱技术在纳米尺度上进行分析。

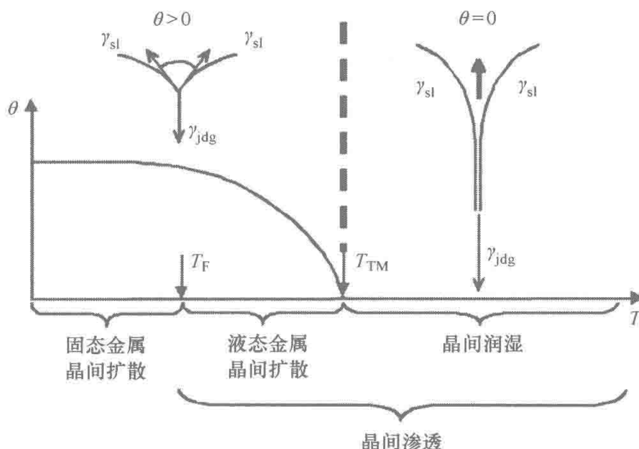


图 6.18　两面角随着温度的演化，表明润湿转变温度将晶间扩散区域与晶间润湿区域分离开来。两面角对应于固-液界面表面张力与晶界相关张力之间的平衡。

6.4.4　Cu-Bi 体系的晶间扩散

对于 Cu-Bi 体系而言，在 500℃ 进行晶间渗透试验可以形成两面角大约为 50°的晶间沟槽。关于量化方法的所有实验程序和细节都可以在参考文献 [LAP 05] 中找到。图 6.19 给出了铋吸附程度作为固-液界面距离函数的变化曲线，涉及四种接触时间，持续长度从 1h 到 66h 不等。该种吸附程度在接近界面时处于最大值，可以达到 0.85 个单原子层，对应于断裂前晶界处的 1.7 个单原子层。只有当接触时间为 66h，固-液界面距离达到 300μm 时，吸附程度才略有下降，然后依据误差函数曲线形式进行变化。晶间渗透深度（此处与脆化深度有关）则随着时间 t 以 $t^{0.4}$ 的形式变化。这接近于晶间扩散的抛物线制度（C 型制度）。由于韧性断裂的原因，当铋含量低于单原子层的十分之二时，则无法观察到。当铋含量高于一个单原子层时，在有关文献中被解释为晶间预润湿的结果[CHA 99, WYN 08]。图 6.19 所示的分布图可以从两个方面进行解释，一方面是铋的晶间扩散系数取决于浓度，另一方面晶间扩散与 Fowler-Guggenheim 偏析等温线有关，因为铋原子之间存在强烈的相互吸引作用。最后，该体系可以用沟槽附近具有预润湿过渡区的晶间扩散来正确描述。然而，这种过渡区并不会对扩散动力学产生任何影响。

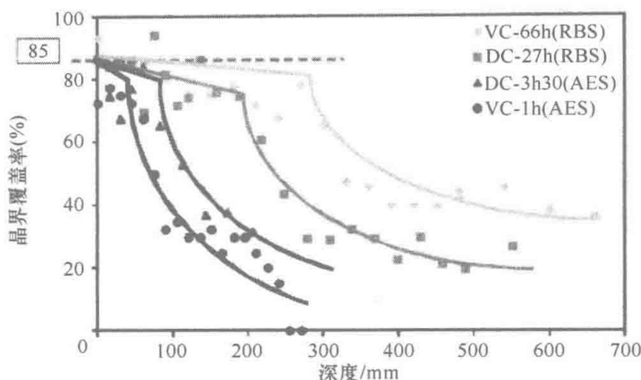


图 6.19　Bi 在 Cu 晶界的吸附程度，其可以看作是到固液界面距离的函数（500℃时 4 种接触时间）。**确保固态 Cu 和液态 Bi 的接触，要么直接接触**（DC），**要么通过气相传输**（VC）。**量化分析是采用俄歇光谱技术和卢瑟福光谱技术进行的**（由 P. Berger 在 CEA Saclay 完成的）。

6.4.5　Ni-Bi 体系中的晶间润湿

对 Ni-Bi 体系的晶间渗透试验已经在 700℃下完成了，可以推断该温度是高于润湿转变温度的[BIS 68]。实际上，这些试验导致了微米厚度晶间薄膜的形成（见图 6.20），其端部的两面角接近于零。使用过饱和 Ni 的 Bi 溶液并没有考虑广义的 Ni 溶解。在室温下应用拉伸应力会导致晶间裂纹的形成，该晶间裂纹的长度要比微米厚度薄膜的长度长得多（见图 6.20）。这表明 Bi 导致了 Ni 的强烈脆化。为了对这种现象进行一个量化的研究，700℃时以气相的形式在 Ni 双晶（具有 <110>26°晶界）的表面传输少量的 Bi，持续 15～30min，最终使 Ni 双晶

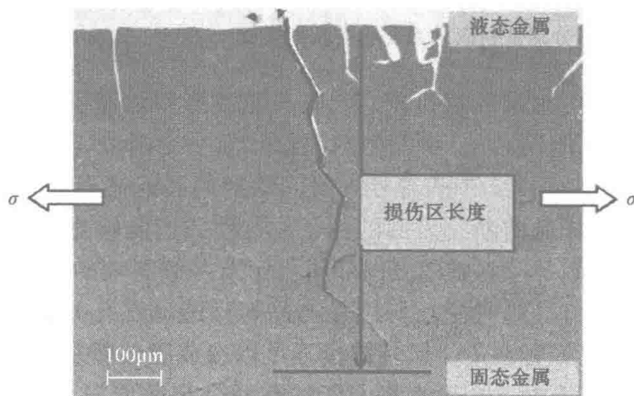


图 6.20　铋导致镍脆化（在 700℃保持 1h）**的抛光截面，表明晶间渗透是以微米厚度的薄膜形式进行的。在 20℃时应用拉伸应力导致了裂纹的形成。**

发生脆化。返回到室温以后，进行原位拉伸断裂，采用俄歇光谱技术分析晶界上 Bi 的含量。量化方法的所有实验程序和细节可以在参考文献［WOL 01a］中找到。

在图 6.21 中，我们给出了一个部分脆性断裂表面的例子，其在 700℃ 处理了 22min，并配有 Bi 的浓度分布图。强度比值 $I_{Bi}/I_{Ni}=8$ 是采用俄歇光谱技术测量的，对应晶界中的 2.7nm 厚度的薄膜[MAR 00]。该薄膜在 700℃ 时具有接近 $Bi_{0.72}$-$Ni_{0.28}$ 的平衡成分，在断裂表面的脆化部分具有恒定的厚度，在冷却期间似乎可以断裂成纳米尺寸的粒子（具有透镜形状）[MAR 01]。虽然在晶界中的液态薄膜具有极小的厚度（实际上具有大约 12 个单原子层的厚度），但该薄膜是在渗透前沿穿过后自发形成的，这可以从图 6.21 所示的中间韧性断裂部分两侧的大过渡区得到印证。实际上，这些过渡区产生在距离大约 100μm 的地方。采用卢瑟福显微聚焦光谱技术测量所绘制的图表值也证实了这一结果[WOL 05]。在渗透前沿处所发现的铋含量大约为铋单原子层的 30%，在该渗透前沿后面的 12μm 的地方，可以达到一个单原子层。这再一次意味着晶间渗透是受晶间扩散控制的。

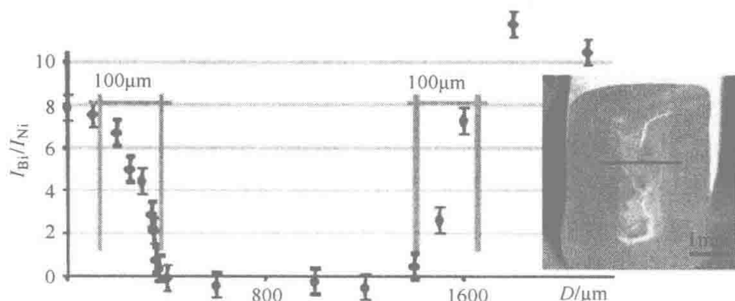


图 6.21　采用俄歇电子光谱技术测量的铋浓度沿着黑线的分布图，该黑线位于一个部分脆性断裂的镍双晶的断裂表面（700℃，22min）。

为了证实损伤的扩散控制机制，已经在正方形双晶截面（$4\times4mm^2$）上对脆化动力进行了测量。这样一系列的双晶都具有一个围绕 <110> 轴的 26°倾斜晶界，并在 700℃ 时经受一个随着处理时间增加的晶间铋渗透。图 6.22 给出了一个渗透 90min 的样品的断裂表面的例子。这使我们能够在两个方向上测量脆化深度，即平行于双晶倾斜轴的方向和垂直于双晶倾斜轴的方向（见图 6.23）。回顾前面的知识可知，这种脆化深度是与晶间渗透深度有关的，不过虽然在脆化前沿之前 Bi 就已经存在了，但其数量不足以造成脆性断裂。该深度可以描述为时间的平方根的函数，这就使我们能够在两个扩散方向上采用抛物线制度。这是一个与 $t^{0.5}$ 相关的 C 型制度，与渗透前沿的铋浓度相适应，对应于 700℃ 时铋在固体镍中的极低溶解度。这种晶间扩散在与 <110> 倾斜轴垂直的方向上稍

微快一些，这是事先未曾预料到的，主要是因为倾斜晶界结构的缘故，但在文献［BIS 68］中也观察到了这种情形。

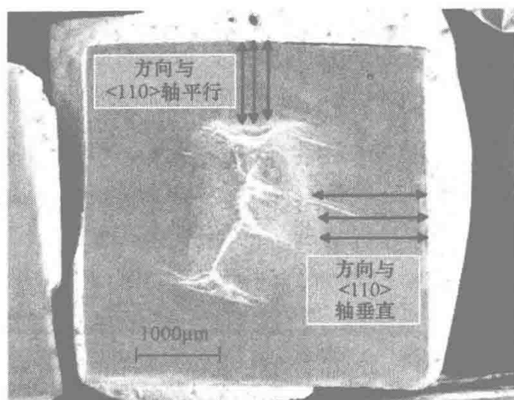


图 6.22 镍双晶（26° < 110 > 倾斜晶界）的断裂表面，其由于铋的存在而导致了部分脆化（在 700℃ 时直接接触 1h）。

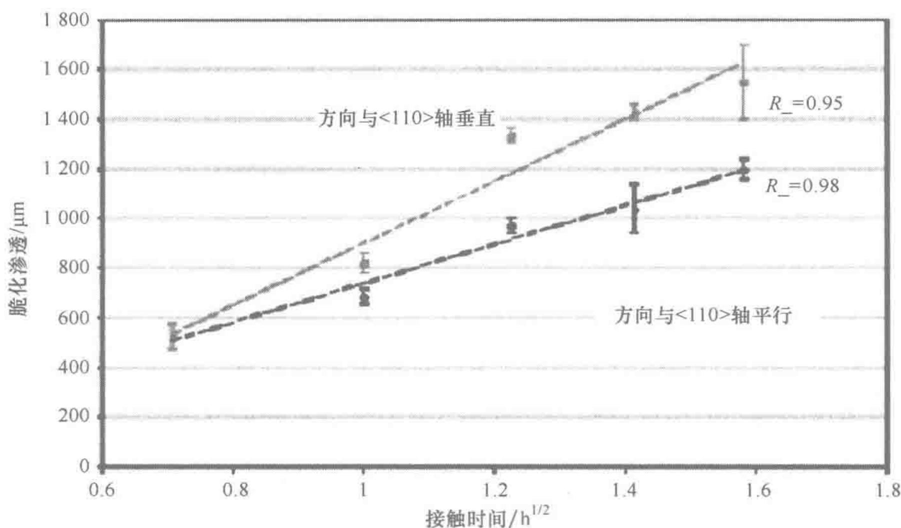


图 6.23 通过拉伸获得的双晶（26° < 110 > ）上脆化渗透长度的演化，其可以看作是 700℃时与铋接触时间的函数：分别沿着与双晶生长轴垂直的方向和平行的方向。

6.4.6 晶间渗透机制

通过 Cu-Bi 体系和 Ni-Bi 体系所获得研究结果使我们能够得出晶间渗透的抛物线形动力学，其在两种情况下都是由晶间扩散控制的。在晶间渗透导致的晶

间脆化之后，沿着晶界进行了俄歇电子分析和 RBS 分析。这些分析结果证实液固界面存在三个不同的区域（见图 6.24）。第一个区域是 Cu-Bi 体系的沟槽区域或 Ni-Bi 体系的微米厚度薄膜区域。随后的区域有一个相对恒定的厚度，对于 Cu-Bi 系统来说趋近于两个单层原子的厚度，或者对于 Ni-Bi 系统来说表现为一个纳米厚度薄膜。在最后一个区域，Bi 的浓度分布遵循了一条扩散曲线。

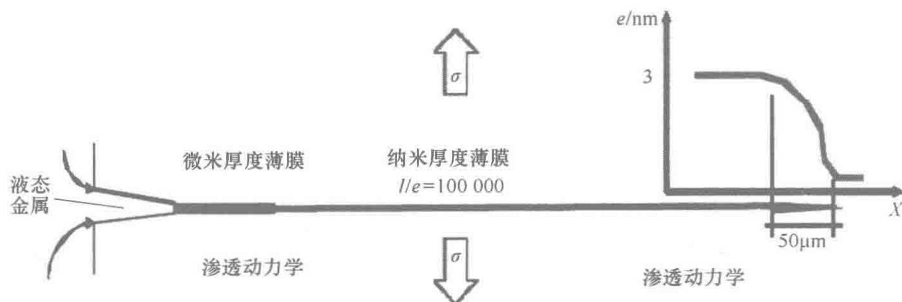


图 6.24 铋渗透入镍晶界后的示意图，突出了三个区域：微米厚度薄膜、纳米厚度薄膜和晶间扩散区域，而后者是控制损伤动力学的基本保证。

对第一个区域，一般通过观察两面角来用于建立晶间渗透机制。对两面角的分析使我们可以明确地得出如下结论：在 500℃时，Cu-Bi 体系位于润湿转变温度以下，因而晶间扩散控制了 Bi 在晶界处的渗透动力学。通过对 Ni-Bi 体系两面角的分析将使我们得出如下结论：在 700℃时，该体系位于润湿转变温度以上，因而存在一个晶间润湿前沿，但这个目前还没有观察到。因为在以上分析中，我们确保研究对象一直是在晶间渗透温度下的过饱和液态金属，因而我们一定可以得出如下结论，即对沟槽末端或微米厚度薄膜的观察结果［在横截面上借助扫描电镜（SEM）照片可以看到］，并无法使我们能够确定这种渗透机制。我们也一定能够得出如下结论：基于扫描电镜（SEM）观察结果得出的润湿转变温度的概念与渗透机制的分析无关。对渗透机制的分析必须依赖于对渗透前沿的观察，从理想状态而言，依赖与同步加速器辐射相关的原位技术，而且有必要在渗透温度下进行，如同 Al-Ga 体系的情况[PER 04]。其他的方法是依赖于采用透射电子显微技术对非开放晶界的分析[PEN 00]或者采用 AES 光谱[WOL 01b]或 RBS[WOL 05]对开放晶界的分析，这在本章已经进行了介绍。

Bi 的含量在晶间渗透前沿逐渐增加，从零增加到一个单原子层的 0.25 ± 0.05（初始数据点是采用俄歇光谱仪测量的），直到最后形成完整的单原子层。两个体系中的渗透前沿都在以几十个微米进行传播。该区域中 Bi 含量的变化遵循 erf（x）型函数（误差函数）解[LAP 05]。在两种情况下，相应的动力学为亚抛物线型（Cu-Bi 体系）或抛物线型（Ni-Bi 体系），并且与混合 B/C 型制度或纯

C 型制度相适应。需要强调的是，这个具有几万纳米的过渡区要比各种晶间渗透模型中的大多数概念化的区域长得多[JOS 99a]。一般而言，在这些模型中，过渡区不会超过几个纳米。似乎只有 Vogel 模型[VOG 91]与实验观察结果是一致的。我们应该将其进行扩展，讨论晶间扩散的混合 B/C 型制度，以便详细说明纯抛物线型动力学向亚抛物线型动力学演化的条件，可以事先推定亚抛物线型动力学所有的指数都处在 0.25 ~0.50 范围内。与此相反的是，没有观察到晶间扩散的线性动力学[JOS 99b]。这仍然归因于在所涉及的分析条件下缺乏晶间润湿。

此处有必要强调的是，晶间渗透动力学会受到渗透区尖端处发生的物理现象的影响，晶间渗透机制必须结合具体位置加以研究，晶间扩散的基本情况除外。

结果，渗透前沿后面的液态金属厚度（其值要高于单原子层，当其厚度为几百微米时几乎为常数）的稳定化必须被看作是一种与晶间渗透机制无关的现象。预润湿（Cu-Bi 体系的情况[LAP 05]）或者纳米厚度薄膜的存在（Ni-Bi 体系的情况[WOL 01a]）都可以用纯热力学模型（如 Desré 模型[DES 97]）进行解释。

此处描述的两个体系是基于晶间扩散或晶间润湿进行晶间渗透机制研究的理想对象。后者就是指具有纳米厚度的液态金属前沿在具有几个纳米过渡区的晶界内进行传播，但这在 Ni-Bi 体系中还没有被观察到，似乎也没有被其他研究者观察到。对这两个体系的详细研究表明晶间渗透受一种扩散机制所控制。仍然亟待发现用于研究与线性损伤动力学相关的晶间润湿的理想体系。

6.4.7　Al-Ga 体系的例子

目前受晶间润湿现象控制的唯一为大家普遍知道的体系就是接近室温条件下的 Al-Ga 体系。然而由于液态金属渗透过程中的应力作用，该体系更接近于液态金属引起的脆化现象。考虑到铝的表面存在氧化膜，而且渗透和脆化的速度极快，因而实验研究仍然相当困难。然而，随着取向双晶和基于 ESRF 同步加速器的原位分析的使用，这些困难已经被克服[PER 04]。这一研究清楚地表明，在渗透前沿伴随有应力场的渗透期间，两个晶粒发生了分离，这也使我们能够证实液态 Ga 前沿的线性传播动力学[LUD 05]。另外，使用专门装置探索外应力影响的一系列试验向我们表明，与其说渗透前沿的传播速率取决于晶界能，不如说取决于应力水平，尤其需要强调的是，在应力释放的地方，Ga 薄膜消失了。使用弹塑性模型能够建立裂纹的理论张开距离与 Ga 的测量厚度值之间的关系，因此可以得出与类替代渗透机制相反的类入侵渗透机制[PER 06]，而类替代渗透机制是以基本材料溶脱为基础的。我们注意到，这些研究者们从他们的研究结果中推断出了预润湿前沿的存在，其位于传播前沿之前，而传播前沿可以采用原位层析 X 射线成像技术观察到。这种预润湿前沿当然处在一种非平衡的热力学状

态[SCH 02]，从实验角度而言[HUG 00]，其基本特征只有通过透射电子显微技术才可以获得，或者从理论角度而言[SIG 06]，其基本特征可以通过原子模拟获得。这种预润湿前沿在厚度上及前端的延伸部分的分布图的相关数据尚属空白，这些数据可以用来建立和证实液态 Ga 对于 Al 的渗透机制和脆化机制。

6.4.8 结论

一些液态金属在没有任何应力的情况下，在高温时倾向于渗入其他固态金属的晶界。这会导致强烈的晶间脆性，对于在 500℃时的 Cu-Bi 体系和 700℃时的 Ni-Bi 体系来说确实如此。在两种情况下，Bi 会通过晶界扩散渗透晶界，从而产生抛物线型损伤动力学。在该渗透前沿之后，对 Cu-Bi 体系的情况，能够观察到一个预润湿区，对 Ni-Bi 体系的情况，能够观察到纳米厚度的薄膜。最终，在接近固液界面处，能够观察到晶间沟槽（Cu-Bi 体系）或微米厚度薄膜（Ni-Bi 体系）。对晶间渗透进行分析必须依赖从纳米尺度上对渗透前沿进行研究，这与经典的扫描电镜（SEM）观察相反。基于混合的 B/C 制度上的晶间扩散似乎与实验观察结果一致。除此之外，Al-Ga 体系仍然是唯一可知的具有线性动力学的晶间润湿例子。

6.5 总结

本章强调了晶界化学组成对晶间力学行为的重要意义。甚至在基体上存在很少量的偏析元素的情况下，都会发生晶间偏析。晶间偏析会造成晶界的脆化，也会引起晶界的强化，但这是极为少见的。这些影响对工业生产具有重要的意义，即控制诱发晶间偏析的材料成分以及热处理是一种绝对必要的手段。

金属材料在润湿条件下的行为在能源工业、核反应堆制造业以及一般需要材料抗力和稳定性的领域引起了极大的关注。晶界尤其对液态金属渗透敏感，很小一滴液态金属几乎就能够引起晶界的瞬间断裂。

最终，晶界对任何机械激励的响应都取决于它的几何特征和化学组成之间的关系。整个材料的响应取决于它的晶界网络，其因为各种类型晶界的全局分布和空间分布而不同。这些差异还远远没有得到理解，因为晶界网络的整体行为并不仅仅取决于每个晶界的个体行为。而且，也必须考虑晶界和晶粒之间复杂的信息交流。它们能够解释纳米结构材料力学行为与一般显微组织结构材料力学行为的不同之处。

6.6 参考文献

[ALB 99] ALBER U., MULLEJANS H., RUHLE M., *Acta Materialia*, 47(15), p. 4047-4060, 1999.

[AOK 79] AOKI K., IZUMI O., *Journal of the Japan Institute of Metals*, 43, p. 1190-1196, 1979 (mentioned in LIU C.T., GEORGE E.P., *Scripta Metallurgica*, 24, p. 1285-1290, 1990).

[BAK 90] BAKER I., SCHULSON E.M., MICHAEL J.R., PADGETT R.A., *Journal de Physique*, C1, 51, p. 77- 82, 1990.

[BEN 84] BÉNARD J., MICHEL A., PHILIBERT J., TALBOT J., *Métallurgie Générale*, Chapter 8, "Rupture-fatigue", p. 200-213, Masson, Paris, 1984.

[BES 86] BESSEMER H.J., *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1, p. 145, 1886.

[BIS 68] BISHOP G.H., *Transactions AIME*, 242, p. 1343-1351, 1968.

[BIS 98] BISCONDI M., personal communication, 1998.

[BLA 99] BLAVETTE D., CADEL E., FRACZKIEWICZ A., MENAND A., *Science*, p. 2317-2319, 17 December 1999.

[CAD 00] CADEL E., LAUNOIS S., FRACZKIEWICZ A., BLAVETTE D., *Philosophical Magazine Letters*, 80(11), p. 725-736, 2000.

[CAD 03] CADEL E., FRACZKIEWICZ A., BLAVETTE D., *Annual Reviews of Material Science*, 33, p. 215-263, 2003.

[CHA 99] CHANG L., RABKIJON E., STRAUMAL B.B., BARETZKY B., GUST W., *Acta Materialia,* 47(15-16), p. 4041-4046, 1999.

[CHE 90] CHEN S.P., VOTER A.F., BORING A.M., ALBERS R.C., HAY P.J., *Journal of Materials Research*, 5(5), p. 955-970, 1990.

[CHO 85] CHOUDHURY A., WHITE C.L., BROOKS C.R., *Acta Metallurgica*, 33, p. 213-229, 1985.

[COT 53] COTTRELL A.H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1953.

[COU 00] COURTENEY T.H., *Mechanical Behavior of Materials*, Chapter 10, McGraw-Hill, Boston, 2000.

[DES 97] DESRE P.J., *Scripta Materialia*, 37(6), p. 875-881, 1997.

[EBE 97] EBERHART J.P., *Analyse Chimique et Structurale des Matériaux*, Dunod, Paris, 1997.

[FAU 96] FAULKNER R.G., *International Materials Reviews*, 41(5), p. 198-208, 1996.

[FOW 39] FOWLER R.H., GIGGENHEIM E.A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1939.

[FRA 85] FRACZKIEWICZ A., BISCONDI M., *Journal de Physique*, C4, p. 497-503, 1985.

[FRA 96] FRACZKIEWICZ A., GAY A.S., BISCONDI M., *Journal de Physique*, C2, p. 153-158, 1996.

[FRA 98] FRACZKIEWICZ A., GAY A.S., BISCONDI M., *Materials Science & Engineering*, A258, p. 108-114, 1998.

[GEO 96] GEORGE E.P., LIU C.T., POPE D.P., *Acta Materialia*, 44(5), p. 1757-1763, 1996.

[GLI 99] GLICKMAN E.E., *Materials Science Forum*, 294-296, p. 405-410, 1999.

[GLI 11] GLICKMAN E.E., *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42A(2), p. 250-266, 2011.

[GUT 75a] GUTTMANN M., *Surface Science*, 53, p. 213-227, 1975.

[GUT 75b] GUTTMANN M., *Surface Science*, 53, p. 168-182, 1975.

[GUT 79] GUTTMANN M., MCLEAN D., "Grain boundary segregation in multicomponent systems", in JOHNSON W.C., BLAKELY J.M. (eds), *Interfacial Segregation*, ASM, Metals Park, OH, 1979.

[HOF 96] HOFFMANN S., LEJCEK P., *Interface Science*, 3, p. 241-267, 1996.

[HON 74] HONDROS E.D., MCLEAN D., *Philosophical Magazine*, 29, p. 771-795, 1974.

[HUG 00] HUGO R.C., HOAGLAND R.G., *Acta Materialia*, 48, p. 1949-1957, 2000.

[JOS 99a] JOSEPH B., BARBIER F., AUCOUTURIER M., *European Physical Journal AP*, 5, p. 19-31, 1999.

[JOS 99b] JOSEPH B., BARBIER F., AUCOUTURIER M., *Materials Science Forum*, 294-296, p. 735-738, 1999.

[KEA 99] KEAST V.J., WILLIAMS D.B., *Acta Materialia*, 47, p. 3999-4008, 1999.

[KRA 94] KRASKO G.L., *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 12, p. 251-260, 1994.

[KRA 97] KRASKO G.L., *Materials Science & Engineering*, A234-236, p. 1071-1074, 1997.

[LAP 97] LAPORTE V., BERGER P., WOLSKI K., *Surface and Interface Analysis*, 37, p. 809-820, 2005.

[LAP 05] LAPORTE V., WOLSKI K., BERGER P., TERLAIN A., SANTARINI G., *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, p. 683-688, 2005.

[LEJ 95] LEJCEK P., HOFFMANN S., *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 20, p. 1-85,1995.

[LEJ 03] LEJCEK P., FRACZKIEWICZ A., *Intermetallics*, 11, p. 1053-1063, 2003.

[LIU 85] LIU C.T., WHITE C.L., HORTON J.A., *Acta Metallurgica*, 33(2), p. 213-229, 1985.

[LUD 05] LUDWIG W., PEREIRO-LOPEZ E., BELLET D., *Acta Materialia*, 53, p. 151-162, 2005.

[LYN 88] LYNCH S.P., *Acta Materialia*, 36, p. 2639-2661, 1988.

[MAR 00] MARIE N., WOLSKI K., BISCONDI M., *Scripta Materialia*, 43, p. 943-949, 2000.

[MAR 01] MARIE N., WOLSKI K., BISCONDI M., *Journal of Nuclear Materials*, 296, p. 282-288, 2001.

[MAR 08] MARTINELLI L., BALBAUD-CELERIER F., TERLAIN A., DELPECH S., SANTARINI G., FAVERGEON J., MOULIN G., TABARANT M., PICARD G., *Corrosion Science*, 50, p. 2523-2536, 2008.

[MCL 57] MCLEAN D., *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.

[MES 82] MESSMER R.P., BRIANT C.L., *Acta Metallurgica*, 30(2), p. 457-467, 1982.

[MES 84] MESSMER R.P., BRIANT C.L., *Acta Metallurgica*, 32(11), p. 2043-2052, 1984.

[MUL 96] MULLER D.A., SUBRAMANIAN S., BATSON P.E., SILCOX J., SASS S.L., *Acta Materialia*, 44, p. 1637-1645, 1996.

[PEN 00] PENISSON J.M., VYSTAVEL T., *Acta Materialia*, 48(13), p. 3303-3310, 2000.

[PER 04] PEREIRO-LOPEZ E., LUDWIG W., BELLET D., *Acta Materialia*, 52, p. 321-332, 2004.

[PER 06] PEREIRO-LOPEZ E., LUDWIG W., BELLET D., LEMAIGNAN C., *Acta Materialia*, 54(16), p. 4307-4316, 2006.

[PRI 06] PRIESTER L., "Ségrégation intergranulaire", *Les joints de grains, de la théorie à l'ingénierie*, p. 169-227, EDP Sciences, Paris, 2006.

[RUH 99] RUHLE M., GEMMING T., KIENZLE O, SCHWEINFEST R., in KIELY C.J. (ed.), *Electron Microscopy and Analysis 1999*, Institute of Physics Conference Series, 161, p. 1-8.b, 1999.

[SAI 02] SAINDRENAN G., LE GALL R., CHRISTIEN F., *Endommagement interfacial des métaux*, Ellipses, Paris, 2002.

[SCH 02] SCHMIDT S., SIGLE W., GUST W., RUHLE M., *Zeitschrift für Metallkunde*, 93(5), p. 428-431, 2002.

[SEA 73] SEAH M.P., HONDROS E., *Proceedings of the Royal Society*, 335A, p. 191-211, London, 1977.

[SEA 80] SEAH M.P., RICE J.R., *Acta Metallurgica*, 28, p. 955-962, 1980.

[SIG 06] SIGLE W., RICHTER G., RUHLE M., SCHMIDT S., *Applied Physics Letters*, 89, 12, no. 121911, 2006.

[SUT 95] SUTTON A.P., BALLUFFI R.W., *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1995.

[VOC 47] VOCE E., HALLOWES A.B., *Journal Institute of Metals*, 73, p. 323-347, 1947.

[VOG 91] VOGEL H.J., RATKE L., *Acta Materialia*, 39, 4, p. 641-649, 1991.

[VOG 07] VOGT J.B., VERLEENE A., SERRE I., BALBAUD-CELERIER F., MARTINELLI L., TERLAIN A., *Engineering Failure Analysis*, 14, p. 1185-1193, 2007.

[WAN 98] WANG L.G., WANG C.Y., *Computational Material Science*, 11, p. 261-276, 1998.

[WES 63] WESTBROOK J.H., AUST K.T., *Acta Metallurgica*, 11, p. 1151-1176, 1963.

[WIK 11] WIKIPEDIA, Liberty Ship, consulted in 2011, http://en.wikipedia.org/wiki/liberty-ship.

[WIL 99] WILLIAMS D.B., KEAST V., in CARTER C., HALL E., NUTT S., BRIANT C.L. (eds), *Interfacial Engineering for Optimised Properties II, Proc. MRS*, vol. 586, p. 125-136, MRS, Warrendale, 2000.

[WOL 01a] WOLSKI K., MARIE N., BISCONDI M., *Surface and Interface Analysis*, 31, p. 280-286, 2001.

[WOL 01b] WOLSKI K., LAPORTE V., MARIE N., BISCONDI M., *Interface Science*, 9, p. 183-189, 2001.

[WOL 05] WOLSKI K., MARIE N., LAPORTE V., BERGER P., BISCONDI M., *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, p. 677-682, 2005.

[WYN 08] WYNBLATT P., CHATAIN D., *Materials Science & Engineering*, A495, Special Issue (1-2), p. 119-125, 2008.

附　录

附录 A　双晶体学及界面缺陷的拓扑表征

如果我们想要更好地描述从一个晶体变换到另一个晶体以及晶体之间的相互关系时所涉及的元素，就必须考虑所有双晶体对称元素。无论晶系和取向差是什么，这些元素都需要通过考虑双色复合体来加以确定，这种双色复合体是由两个具有取向差并相互穿入的晶体形成的（使用双色这一名称是因为每个晶体都是用颜色进行定义的，例如白色和黑色）[PON 89]。该图具有每个晶体空间群的所有对称元素，此外所有元素都可以实现白色晶体和黑色晶体之间的互换。将双色点阵作为参考基准（由两个相互穿入的点阵形成），经常只考虑晶体点阵的对称性而不是晶体的对称性就足够了[PON 89]。

这种具有普遍性的双晶学方法使我们能够预测具有任何对称和取向关系的两个晶体之间的界面内存在的所有缺陷[DIM 01, PON 94]。实际上，界面缺陷源于对称双晶的断裂。

让两个晶体 λ（白色）和 μ（黑色）通过变换相关联，则用晶体坐标表示为

$$\lambda \boldsymbol{P} \mu = (\boldsymbol{P}, \boldsymbol{p}) \tag{A.1}$$

式中，$\boldsymbol{P}$ 是一个将两个晶体联系到一起的转动和/或变形；$\boldsymbol{p}$ 是相对于原点的位移。

每个晶体的对称操作为

$$\mathcal{W}(\lambda) = (\boldsymbol{W}(\lambda), \boldsymbol{w}(\lambda)) \tag{A.2}$$

且有

$$\mathcal{W}(\mu) = (\boldsymbol{W}(\mu), \boldsymbol{w}(\mu)) \tag{A.3}$$

本附录由 Sylvie LARTIGUE-KORINEK 和 Louisette PRIESTER 著。

式（A.3）也可以在晶体 λ 中进行表达，则有

$$\mathbb{W}^{*}(\mu)=\boldsymbol{P}\,\mathbb{W}(\mu)\boldsymbol{P}^{-1} \tag{A.4}$$

对于任意对称操作，参考国际晶体学表使用了字母 $\mathbb{W}$（注意到为弯曲字体）。$\boldsymbol{W}(\lambda)$ 对应于对称操作（转动、镜像、反演和等同等）的正交部分，$\boldsymbol{w}(\lambda)$ 对应相关的平移。

一个界面、位错或间断（位错特征或台阶特征缺陷）的平移缺陷可以用下面的操作描述，即

$$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{W}(\lambda)\boldsymbol{W}^{*}(\mu)^{-1} \tag{A.5}$$

式中，$\boldsymbol{W}(\lambda)=(\boldsymbol{I},\boldsymbol{t}(\lambda))$，$\boldsymbol{W}(\mu)=(\boldsymbol{I},\boldsymbol{t}(\mu))$，因而有

$$\boldsymbol{Q}=(\boldsymbol{I},\boldsymbol{t}(\lambda)-\boldsymbol{t}^{*}(\mu)) \tag{A.6}$$

式中，$\boldsymbol{t}$ 和 $\boldsymbol{t}*$ 是每个晶体中的平移矢量。

相应的缺陷为

$$\boldsymbol{b}=\boldsymbol{t}(\lambda)-\boldsymbol{t}^{*}(\mu) \tag{A.7}$$

这种方法包括了 Frank-Bilby 公式[BIL 55, FRA 50]和 Bollmann 公式[BOL 70]。

从实验的角度而言，对缺陷的表征是采用回路图法实现的。我们可以围绕缺陷画一个闭合回路，该闭合回路由晶体 λ 中的一个回路（将缺陷两侧的界面的两个等同点相连）和晶体 μ 中的一个回路（同样将两个等同点相连）构成。该回路可以在双晶中的双色晶格中找到。闭合失效量为 $\boldsymbol{Q}$。

一个例子就是描述氧化铝中的一个菱方孪晶中具有台阶特征（因而具有一个间断）的缺陷[LAR 08]。

图 A.1 中所给出的位错缺陷具有一个柏氏矢量 $\boldsymbol{b}_{-3/-4}$。该位错间断的柏氏矢量被称作 $\boldsymbol{b}_{p/q}$，其中 p 和 q 对应于每个晶体中台阶的高度，被定义为平行于界面平面的平面数量。例如，对于 $\boldsymbol{b}_{-3/-4}$ 而言，在晶体 λ 中存在一个与 $3d$（$01\bar{1}2$）对应的下降台阶，而在晶体 μ 中存在一个与 $4d$（$01\bar{1}2$）对应的下降台阶。该位错缺陷包含了一个沿着投影方向的螺型位错分量 $\pm 1/6$ $[2\bar{1}\bar{1}0]$。该矢量是无理数，即

$$\boldsymbol{b}_{-3/-4}=[0.33, 0.9, -0.52, 0.15],\quad |\boldsymbol{b}_{-3/-4}|=0.423\mathrm{nm} \tag{A.8}$$

当缺陷与双晶中的平移矢量不一致时，就在双色复合体中画出回路图。这就使我们能够表征需要我们考虑原子位置的不全位错。这对于空间群为非点式的晶体（例如含有一个由滑移镜像构成的对称操作）而言尤为如此。

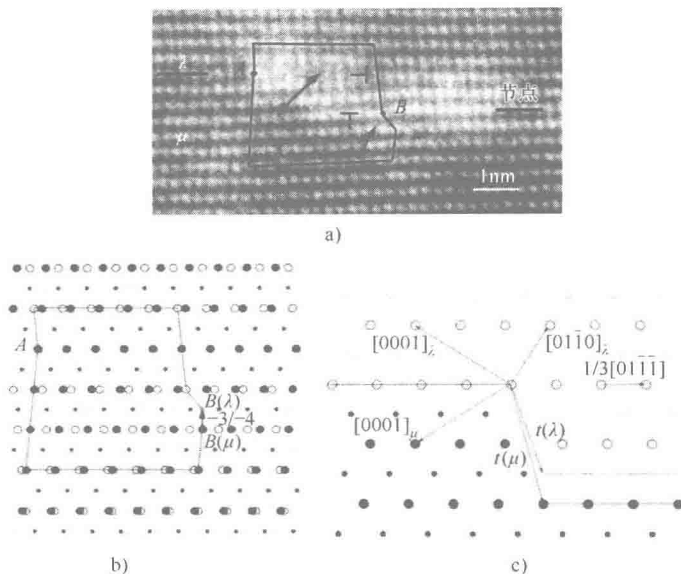


图 A.1　氧化铝双晶中的一个菱方孪晶中的间断特征的确定。a）孪晶面（01$\bar{1}$2）中的一个台阶的高分辨率透射电镜照片，投影轴为 $e[2\bar{1}\bar{1}0]$。缺陷的延伸是用箭头表示的，额外的平面用刃型位错的常用符号进行表示。每个晶体中的回路将缺陷两侧的晶界中的两个等同位置联系起来。b）回路在双色晶格中的转换。符号对应于氧化铝的晶格节点：白色符号对应于晶体 λ，黑色符号对应于晶体 μ，小一点的符号对应于 $z=1/2$ 的位置。柏氏矢量是 $b_{-3/-4}$。它将 $B(\mu)$（缺陷前面界面下方的 $4d(01\bar{1}2)$ 处）与 $B(\lambda)$（缺陷前面界面下方的 $3d(01\bar{1}2)$ 处）联系到一起。c）说明每个晶体中缺陷的平移矢量的示意图[LAR 08]。

附录 B　第 3 章的附录

这些附录的目的是为了提供有助于理解相关公式的有用的信息。

B.1　符号

$$(\widetilde{A}\widetilde{B})_{ij}=A_{ik}B_{kj}$$

$$(\widetilde{A}:\widetilde{B})=A_{ij}B_{ij}$$

$$(Rot\,\widetilde{A})_{ij}=(\nabla\times\widetilde{A})_{ij}=e_{irs}A_{js,r}$$

微分是针对构形 $C_R(0)$ 的矢量$\boldsymbol{X}$进行的。e_{ijr}是置换张量。

本附录由 Colette REY、Denis SOLAS 和 Olivier FANDEUR 著。

$$(rot\,\widetilde{A})_{ij} = (\nabla \times \widetilde{A})_{ij} = e_{irs}A_{js,r}$$

微分是针对构形 $C(t)$ 的矢量 $\boldsymbol{x}$ 进行的。e_{ijr}是置换张量。

B.2 无限小变形

$$\mathrm{d}\boldsymbol{u} = \widetilde{\varepsilon}\mathrm{d}\boldsymbol{X} + \widetilde{\omega}\mathrm{d}\boldsymbol{X}，其中\ \mathrm{d}u_i = \varepsilon_{ij}\mathrm{d}X_J + \omega_{ij}\mathrm{d}X_j$$

$$\beta_{ij} = (Grad\boldsymbol{u})_{ij} = \frac{\partial u_i}{\delta X_j}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta u_i}{\delta X_j} + \frac{\delta u_j}{\delta X_i}\right)和\ \omega_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta u_i}{\delta X_j} - \frac{\delta u_j}{\delta X_i}\right)$$

张量 $\widetilde{\beta}$ 和 $\widetilde{\varepsilon}$ 的相容条件由下式给出，即

$$(Rot\widetilde{\beta})_{ij} = (\nabla\hat{\ }\widetilde{\beta})_{ij} = e_{ljk}\beta_{ki,j}和(I\,\widetilde{\widetilde{nc}}\ \widetilde{\varepsilon})_{ij} = e_{ikl}e_{jmn}\varepsilon_{lm,kn}$$

B.2.1 塑性变形和转动

面心立方结构、体心立方结构和密排六方结构的单晶体和多晶晶粒都是通过滑移系（s）发生变形的，滑移系（s）可以用滑移面的法线 $\boldsymbol{n}^s$（单位矢量）和滑移方向 $\boldsymbol{m}^s$（单位矢量与柏氏矢量 $\boldsymbol{b}^s$平行）来表征。滑移系（s）的激活准则通常为 Schmid 定律，即

$$\tau^s = \boldsymbol{m}^s\widetilde{\sigma}\boldsymbol{n}^s = \tau_c^s$$

式中，τ^s、$\widetilde{\sigma}$ 和 τ_c^s分别是单晶或者一个晶粒内的一点 M 的分切应力、应变张量和临界分切应力。临界分切应力存在几个表达式。

当滑移系（s）被激活时，点 M 的位移由下面的表达式给出，即

$$\boldsymbol{u}(M) = \gamma(M)[\boldsymbol{OM}\cdot\boldsymbol{n}^s]\boldsymbol{m}^s$$

O 是一个参考点，假设是固定不变的，且 $\boldsymbol{OM} = \boldsymbol{X}$。

对于无限小变形来说，变换的梯度张量为

$$\beta(M) = Grad[\boldsymbol{u}(M)],\beta_{ij} = = \frac{\delta u_i}{\delta X_j}$$

塑性变形张量由 $\widetilde{G}$ 的对称部分给出，而塑性转动张量则由 $\widetilde{G}$ 的反对称部分给出：

$$\widetilde{\varepsilon}^p = \frac{1}{2}[\widetilde{\beta}^T + \widetilde{\beta}]\widetilde{\omega}^p = \frac{1}{2}[\widetilde{\beta}^T - \widetilde{\beta}]$$

对于弹塑性变形情况来说，张量可以相加（符合交换律）。总变形和转动由下式给出，即

$$\widetilde{\varepsilon} = \widetilde{\varepsilon}^e + \widetilde{\varepsilon}^p和\ \widetilde{\omega} = \widetilde{\omega}^e + \widetilde{\omega}^p$$

B.3 终极变换

B.3.1 几何变换

当变形大于5%~6%时，有必要使用一个变换梯度不再可以互换的公式。

有必要区分初始构形 $C(0)$ 和即时构形 $C(t)$，对于初始构形 $C(0)$ 来说，其结构的几何形状是定义完好的，而对于即时构形 $C(t)$ 来说，施加于该结构的力是已知的。为了更容易区别弹性变形 $\widetilde{F}^e$ 和塑性变形 $\widetilde{F}^p$，我们添加了一个虚拟构形（等倾构形）C^*。

令（$\boldsymbol{E}_1$，$\boldsymbol{E}_2$，$\boldsymbol{E}_3$）为 $C(0)$ 的标准正交基，（$\boldsymbol{e}_1^*$，$\boldsymbol{e}_2^*$，$\boldsymbol{e}_3^*$）为 C^* 的标准正交基，（$\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$）为 $C(t)$ 的标准正交基。

总变换可以写成　$\widetilde{F} = \widetilde{F}^p \widetilde{F}^e$。

如果 $\mathrm{d}\boldsymbol{X}$ 是属于材料初始构形 $C(0)$ 中的一个矢量，则它在塑性变形 $\widetilde{F}^p$ 的作用下变换成 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}^*$，即 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}^* = \widetilde{F}^p \mathrm{d}\boldsymbol{X}$；$\mathrm{d}\boldsymbol{x}^*$ 在弹性变形 $\widetilde{F}^e$ 的作用下变换成 $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$，则有

$$\widetilde{F}^p = \nabla \boldsymbol{x}, \left(F_{ij}^p = \frac{\delta x_i^*}{\delta X_j} \right)$$

$$\widetilde{F}^e = \nabla \boldsymbol{x}^*, \left(F_{ij}^e = \frac{\delta x_i}{\delta x_j^*} \right)$$

因此有

$$\mathrm{d}\boldsymbol{x} = \widetilde{F}^e \mathrm{d}\boldsymbol{x}^* = \widetilde{F}^e \widetilde{F}^p \mathrm{d}\boldsymbol{X}$$

总变换张量则由下式给出：

$$\widetilde{F} = \widetilde{F}^e \widetilde{F}^p (F_{ij} = F_{ik}^e F_{kj}^p)$$

该张量是一个混合张量，即

$$\widetilde{F} = F_{ij}(\boldsymbol{e}_i \otimes \boldsymbol{E}_j)$$

在以下内容中，我们将 $C(0)$ 的标准正交基（$\boldsymbol{E}_1$，$\boldsymbol{E}_2$，$\boldsymbol{E}_3$）、C^* 的标准正交基（$\boldsymbol{e}_1^*$，$\boldsymbol{e}_2^*$，$\boldsymbol{e}_3^*$）和 $C(t)$ 的标准正交基（$\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2$，$\boldsymbol{e}_3$）进行合并。

B.3.2 运动学

让我们将表达式 $\mathrm{d}\boldsymbol{x} = \widetilde{F}\mathrm{d}x$ 对时间求导，则有

$$\mathrm{d}\dot{\boldsymbol{x}} = \widetilde{\dot{F}} \mathrm{d}\boldsymbol{X} = \widetilde{\dot{F}} \widetilde{F}^{-1} \mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

变换的速度张量可以写成

$$\widetilde{L} = \widetilde{\dot{F}} \widetilde{F}^{-1}, \widetilde{L} = L_{ij}(\boldsymbol{e}_i \otimes \boldsymbol{e}_j), L_{ij} = \dot{F}_{ik} F_{kj}^{-1}$$

这就是构形 $C(t)$ 中定义的拉格朗日张量。

变形速率张量和转动速率张量分别由张量 $\tilde{L}$ 的对称部分和反对称部分给出，即

$$\tilde{D}=\frac{1}{2}(\tilde{L}+\tilde{L}^T)\text{ 和 }\tilde{W}=\frac{1}{2}(\tilde{L}-\tilde{L}^T)$$

我们可以证明 $\tilde{L}=\tilde{L}^e+\tilde{L}^p$，结果有 $\tilde{D}=\tilde{D}^e+\tilde{D}^p$，且有 $\tilde{W}=\tilde{W}^e+\tilde{W}^p$。所有这些张量都是拉格朗日张量，并且是在构形 $C(t)$ 中定义的。

值得注意的是，$\tilde{L}^p=\tilde{F}^e(\widetilde{\dot{F}^p\tilde{F}^{p-1}})\tilde{F}^{e-1}=\tilde{F}^e(\tilde{L}^{p*})\tilde{F}^{e-1}$，其中 $\tilde{L}^{p*}$ 是在构形 C^* 中定义的，然后被转换至构形 $C(t)$ 中。

参考构形 $C_R(0)$ 中的表面单元 $\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}S_R$ 在 $C(t)$ 中变换为 $\boldsymbol{n}\mathrm{d}S$，即 $\boldsymbol{n}\mathrm{d}S=J\tilde{F}^{-T}\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}S_R$。$J$ 是 $\tilde{F}$ 的行列式。

柯西应力张量用下式进行定义

$$\mathrm{d}\boldsymbol{f}=\tilde{\sigma}\boldsymbol{n}\mathrm{d}s$$

式中，$\mathrm{d}\boldsymbol{f}$ 是作用载荷在表面单元 $\boldsymbol{n}\mathrm{d}s$ 上的增量；$\tilde{\sigma}$ 不是一个物质张量，它的时间导数是通过物质导数加以定义的，在该种情况下，采用的是 Jaumann 导数。为了获得更多信息，读者应该参考 Pierce 等人的文献［PEI 83］和 Teodosiu 等人的文献［TEO 91］。

B.4 终极变换的不协调性

为了获得更多信息，读者应该参考 Acharya 等人的文献［ACH 00］、Cermelli等人的文献［CER 01］和 Acharya 等人的文献［ACH 03］。

让我们考虑图 3.10 中的示意图。如果 $Rot\ \tilde{F}^p=0$，则存在塑性变形的协调性。

这意味着在示意图 C^* 中，由于穿过表面 S_R 的位错间断而导致的柏氏回路非闭合量受到一个封闭轮廓 ∂S_R 的限制，因而可由下式给出，即

$$\boldsymbol{b}^p(\partial S_R)\equiv\int_{\partial S_R}\tilde{F}^p\mathrm{d}\boldsymbol{X}=\int_{S_R}(Rot\ \tilde{F}^p)^T\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}A_R$$

$\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}A_R$ 是参考构形中法线为 $\boldsymbol{n}_R$ 的表面单元，即

$$\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}A_R=\frac{1}{J^p}\tilde{F}^p\boldsymbol{n}^*\mathrm{d}A^*$$

$\boldsymbol{n}^*\mathrm{d}A^*$ 是 C^* 中的表面单元，是由表面单元 $\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}A_R$ 变换得到的，而 $\boldsymbol{n}_R\mathrm{d}A_R$ 是在 $C_R(0)$ 中定义的。同理，能够使用变换 $\tilde{F}^{e-1}$ 从构形 $C(t)$ 确定 C^* 中的柏氏回路非闭合量，即

$$\boldsymbol{b}(\partial S) \equiv \int_{\partial S} \widetilde{F}^{e-1} \mathrm{d}\boldsymbol{x} = \int_{S} (rot\widetilde{F}^{e-1})^{T} \boldsymbol{n} \mathrm{d}A$$

表面单元 $\boldsymbol{n}\mathrm{d}A$ 是在 $C(t)$ 中定义的。

这些柏氏矢量对应几何必须位错密度，以确保变形的协调性。根据单位面积，有

$$G^{p} = \frac{1}{J^{p}} \widetilde{F}^{p} Rot\, \widetilde{F}^{p} = G^{e} = J^{e} \widetilde{F}^{e-1} rot\, \widetilde{F}^{e-1}$$

因而不协调性的度量由 $rot\, \widetilde{F}^{e-1}$ 或 $Rot\, \widetilde{F}^{p}$ 给出。

B.5 几何必须位错密度的计算

为了表征变形的协调性，Acharya 和 Beaudoin[ACH 00, ACH 02, BEA 00]定义了标量：

$$\lambda^{k} = \sqrt{(\widetilde{\Lambda} : \widetilde{n}^{k})(\widetilde{\Lambda} : \widetilde{n}^{k})}$$

式中，$\widetilde{\Lambda} = (\widetilde{F}^{e-1}_{ij,k} - \widetilde{F}^{e-1}_{ik,j}) \boldsymbol{e}_i \otimes \boldsymbol{e}_j \otimes \boldsymbol{e}_k$ 是一个三阶张量，在每个变形增量下进行计算；$\hat{n}^{k}$ 是一个反对称张量，习惯上通过矢量 $\boldsymbol{n}^{k}$ 加以定义；$\boldsymbol{n}^{k}$ 是表面 S 上的一个单位法线矢量，受到回路 C 的限制。该表面被滑移系（k）的位错所切割。张量 $\hat{n}^{k}$ 是一个反对称张量。

作 者 列 表

Stephen Antolovich
Georgia Institute of Technology
Materials Science and Engineering
Atlanta
USA

Claude Paul Carry
Polytech' Grenoble
Département des matériaux
SIMaP
France

Jean-Philippe Couzinie
University of Paris-Est, Créteil
ICMPE
France

Olivier Fandeur
CEA-Centre de Saclay
DEN/DANS/DM2S/SEMT/LM2S
Gif-sur-Yvette
France

Anna Fraczkiewicz
École Nationale Supérieure des
Mines de Saint-Etienne
France

Sylvie Lartigue-Korinek
University of Paris-Est, Créteil

ICMPE
France

André Pineau
Centre des Matériaux
ENSMP
Evry
France

Louisette Priester
University of Paris-Sud, Orsay
ICMPE
France

Colette Rey
Ecole centrale Paris
Laboratoire de Mécanique des Sols
Structures et Matériaux
Châtenay-Malabry
France

Denis Solas
ICMMO/LPCS
University of Paris-Sud, Orsay
France

Jany Thibault-Penisson
IM2NP, CNRS
Paul Cézanne University
Marseille
France

Krzysztof Wolski
École Nationale Supérieure des
Mines de Saint-Etienne
France

国际视野　科技前沿

本书的主要目的是描述晶界在晶体材料的塑性中扮演的角色。

为了理解晶界的这一角色，需要采用多尺度的方法研究晶体材料的塑性。首先从原子尺度出发研究晶界及其缺陷，然后研究位错与晶界之间的相互作用过程，最后表明微观现象是如何影响晶体材料的宏观行为和本构律的。

本书综合了物理学、化学和力学研究。所研究的性能包括低温变形、高温变形、蠕变、疲劳和断裂。

路易塞特·普里斯特（Louisette Priester）是法国巴黎第十一大学奥赛校区的荣誉教授。她已经发表了大约200篇的期刊论文，并参加了大约150次国内和国际学术会议。

iSTE　WILEY



机械工业出版社科普平台



机械工业出版社制造业资讯



机械工业出版社微信公众号



上架指导　工业技术／金属材料

ISBN 978-7-111-52212-6

定价：68.00元